Leszek Jerzy Łajtar

O ROLI TOPOGRAFII POWIERZCHNI W ADSORPCJI GAZOW NA POWIERZCHNIACH HETEROGENICZNYCH

P r a c a   d o k t o r s k a
wykonana
w Zakł. Chemii Teoretycznej
U M C S
pod kierunkiem
Doc. dra hab. W. Rudzińskiego

L U B L I N 1978

SPIS TREŚCI

I. DOTYCHCZASOWY STAN BADAŃ NAD EFEKTAMI TOPOGRAFII POWIERZCHNI HETEROGENICZNYCH

Mija już prawie pół wieku od momentu, gdy Langmuir zaproponował swoje słynne równanie izotermy adsorpcji /1/, które do dziś nie straciło użyteczności w badaniach zjawisk adsorpcyjnych. Mało kto dziś jednak pamięta, że był on też pierwszym, który zwrócił uwagę na ważne efekty, jakie może powodować niejednorodność energetyczna powierzchni. Swoje równanie uogólnił na przypadek , gdy na powierzchni adsorbentu można wyróżnić kilka rodzajów centrów adsorpcyjnych, charakteryzujących się różnymi energiami adsorpcji.

Ta część pracy Langmuira poszła w zapomnienie w latach trzydziestych, bowiem ówczesny trend naukowy preferował sprawy oddziaływań między molekułami zaadsorbowanymi. Wówczas to sformułowano bardzo dziś popularne równanie Fowlera-Guggenheima dla monowarstwowej adsorpcji zlokalizowanej z oddziaływaniami typu "najbliżsi sąsiedzi". Już wkrótce, bo na początku lat czterdziestych sformułowano nie mniej popularne równanie Hilla-de Boera /2/ dla monowarstwowej adsorpcji mobilnej z oddziaływaniami w fazie adsorpcyjnej. Jednakże mimo dalszego doskonalenia opisu teoretycznego efektów oddziaływań między molekułami zaadsorbowanymi, notowano coraz to liczniejsze fakty doświadczalne, których modele adsorpcji z oddziaływaniami nie były w stanie wytłumaczyć.

Dla przykładu, powszechnie obserwowano niezrozumiały,

I. DOTYCHCZASOWY STAN BADAŃ NAD EFEKTAMI TOPOGRAFII POWIERZCHNI HETEROGENICZNYCH

Minęła już prawie pół wieku od momentu, gdy Langmuir zaproponował swoje słynne równanie izotermy adsorpcji /1/, które do dziś nie straciło użyteczności w badaniach zjawisk adsorpcyjnych. Mało kto dziś jednak pamięta, że był on też pierwszym, który zwrócił uwagę na ważne efekty, jakie może powodować niejednorodność energetyczna powierzchni. Swoje równanie uogólnił na przypadek, gdy na powierzchni adsorbenta można wyróżnić kilka rodzajów centrów adsorpcyjnych, charakteryzujących się różnymi energiami adsorpcji.

Ta część pracy Langmuira poszła w zapomnienie w latach trzydziestych, bowiem ówczesny trend naukowy preferował sprawy oddziaływań między molekułami zaadsorbowanymi. Wówczas to sformułowano bardzo dziś popularne równanie Fowlera-Guggenheima dla monowarstwowej adsorpcji zlokalizowanej z oddziaływaniami typu "najbliżsi sąsiedzi". Już wkrótce, bo na początku lat czterdziestych sformułowano nie mniej popularne równanie Hilla-de Boera /2/ dla monowarstwowej adsorpcji mobilnej z oddziaływaniami w fazie adsorpcyjnej. Jednakże mimo dalszego doskonalenia opisu teoretycznego efektów oddziaływań między molekułami zaadsorbowanymi, notowano coraz to liczniejsze fakty doświadczalne, których modele adsorpcji z oddziaływaniami nie były w stanie wytłumaczyć.

Dla przykładu, powszechnie obserwowano niezrozumiały,

bo szybki wzrost adsorpcji w obszarze niskich ciśnień i bardzo powolny dalszy wzrost adsorpcji w obszarze średnich i wyższych ciśnień. Bardzo rzadko eksperymentalne izotermy miały skoki, które możnaby interpretować jako przejścia fazowe przewidywane przez teorię, np. gaz dwuwymiarowy-ciecz dwuwymiarowa, jak w równaniu Hilla-de Boera.

Kalorymetryczne pomiary izosterycznych ciepeł adsorpcji dawały zazwyczaj ciepła malejące wraz ze wzrostem pokrycia, czyli wynik wręcz odwrotny do przewidywań teorii bazującej na modelach adsorpcji z oddziaływaniami. Pomiary pojemności cieplnych filmów adsorpcyjnych nie wykazywały nieciągłości przewidywanych przez tą teorię w obszarze niskich temperatur i wysokich pokryć powierzchni; dla niższych pokryć powierzchni obserwowano na ogół duże odchylenia od zachowania przewidywanego przez przybliżenie Einsteina czy Debye'a. Prace eksperymentalne na ten temat można byłoby cytować dziesiątkami, lecz to nie wchodzi w zakres tej pracy.

Gdyby powyższe fakty określić jako zupełnie niezrozumiałe w owym czasie, byłoby to stwierdzenie nieprecyzyjne. Bo oto, niektóre z nich można było zinterpretować w oparciu o koncepcję powierzchni heterogenicznych, ujętą matematycznie w pracach Żuchowickiego/3/ i Zeldowicza/4/ z lat trzydziestych. Przy dość słabej wymianie informacji naukowej w tych latach, prace tych radzieckich uczonych nie odbiły się należytym echem w ówczesnym świecie naukowym. Na gruncie radzieckim zapoczątkowały one świetny okres

bo szybki wzrost adsorpcji w obszarze niskich ciśnień i bardzo powolny dalszy wzrost adsorpcji w obszarze średnich i wyższych ciśnień. Bardzo rzadko eksperymentalne izotermy miały skoki, które możnaby interpretować jako przejścia fazowe przewidywane przez teorię, np. gaz dwuwymiarowy-ciecz dwuwymiarowa, jak w równaniu Hilla-de Boera.

Kalorymetryczne pomiary izosterycznych ciepeł adsorpcji dawały zazwyczaj ciepła malejące wraz ze wzrostem pokrycia, czyli wynik wręcz odwrotny do przewidywań teorii bazującej na modelach adsorpcji z oddziaływaniami. Pomiary pojemności cieplnych filmów adsorpcyjnych nie wykazywały nieciągłości przewidywanych przez tę teorię w obszarze niskich temperatur i wysokich pokryć powierzchni; dla niższych pokryć powierzchni obserwowano natomiast duże odchylenia od zachowania przewidywanego przez przybliżenia Einsteina czy Debye'a. Prace eksperymentalne na ten temat można byłoby cytować dziesiątkami, lecz to nie wchodzi w zakres tej pracy.

Gdyby powyższe fakty określić jako zupełnie niezrozumiałe w owym czasie, byłoby to stwierdzenie nieprecyzyjne. Bo oto, niektóre z nich można było zinterpretować w oparciu o koncepcję powierzchni heterogenicznych, ujętą matematycznie w pracach Rogińskiego /13/ i Zeldowicza /14/ z lat trzydziestych. [illegible] naukowej w tych latach, prace [illegible] nie odbiły się [illegible] na gruncie nauki zachodniej.

rozwoju badań w dziedzinie adsorpcji, których wyjątkowa owocność przypada na latą czterdzieste. Zasługą wspomnianych badaczy było między innymi przyjęcie matematycznej koncepcji rozkładu energii adsorpcji w postaci funkcji ciągłej. Pozwoliło to dokonać prawdziwego skoku w formaliźmie opisu zjawiska adsorpcji na powierzchniach heterogenicznych. To właśnie Todes/5/ przekształcił po raz pierwszy równanie całkowe z lokalną izotermą Langmuira do postaci transformaty Stieltjesa. Z powodu nieznajomości tej pracy opublikowanej w czasopiśmie ukraińskim, wyniki jego w trzy lata później powtórzył Sips/6,7/.

W latach czterdziestych i na początku lat pięćdziesiątych mnożą się prace oparte na całkowym równaniu dla globalnej izotermy adsorpcji, lecz mimo to waga problemu nie zawsze jest należycie rozumiana. Bo oto sam Todes/5/ a również Honig i Rosenbloom/8/, uważają, że globalna izoterma adsorpcji jest zupełnie nieczuła na postać funkcji rozkładu energii adsorpcji. W latach sześćdziesiątych rola heterogeniczności powierzchni w zjawiskach adsorpcyjnych nie budzi żadnych wątpliwości. Wybitni uczeni w tej dziedzinie zwracają uwagę na fakt, jak niewiele jeszcze zrobiono na tym polu.

W dyskusji z profesorem Kisielowem, Everett/9/ uważa, że "przed nami jest jeszcze długa droga do zrozumienia adsorpcji na powierzchniach heterogenicznych". Było to dwanaście lat temu, a w sześć lat potem Pierotti w swoim artykule przeglądowym/10/ stwierdza, że "problem heterogeniczności pozostaje wciąż jednym z wielkich nierozwiązanych

problemów adsorpcji". Mimo niewątpliwych postępów na tym polu, jeszcze cztery lata temu Sams[11] uważał, że "problem stworzenia zadawalających teoretycznych podstaw dla opisu adsorpcji na powierzchniach heterogenicznych jest niewątpliwie jednym z najbardziej trudnych i skomplikowanych problemów w adsorpcji fizycznej".

Złożoność problemu i mały stopień jego znajomości sprzyjał też powstawaniu poglądów ekstremistycznych w pewnym sensie. Ulegali im nawet badacze tej miary jak Adamson[12], który uważał, że "dla większości powierzchni adsorbentów rozkład energii adsorpcji jest charakterystyką dominującą, jednoznaczną, i na nią należy kłaść główny nacisk w opisie teoretycznym adsorpcji, niż np: na model adsorpcji lokalnej". Hsieh[13] wyznawał zupełnie skrajny pogląd: "postać przyjętej izotermy lokalnej nie ma żadnego wpływu na postać wyznaczonej funkcji rozkładu energii adsorpcji". Godną zanotowania wstrzemięźliwość i intuicję reprezentował Halsey[14], który jeszcze w 1952 roku pisał: "Adsorpcja fizyczna reprezentuje rodzaj mariage de convenance, ponieważ zarówno oddziaływania w fazie zaadsorbowanej jak i heterogeniczność powierzchni są niezbędne do zinterpretowania typowych izoterm". Wzięcie obydwu tych czynników pod uwagę, stawia nowy, niezwykle ważny problem wpływu topografii powierzchni w adsorpcji na powierzchniach heterogenicznych. Chodzi tu mianowicie o to czy istnieją jakieś korelacje (w sensie rozmieszczenia na powierzchni miejsc adsorpcyjnych) między centrami adsorpcyjnymi o zbliżonej energii adsorpcji.

problemów adsorpcji". Mimo niewątpliwych postępów na tym polu, jeszcze cztery lata temu Ross /11/ uważał, że "problem stworzenia zadowalających teoretycznych podstaw dla opisu adsorpcji na powierzchniach heterogenicznych jest niewątpliwie jednym z najbardziej trudnych i skomplikowanych problemów w adsorpcji fizycznej".

Złożoność problemu i mały stopień jego znajomości sprzyjał też powstawaniu poglądów ekstremistycznych w pewnym sensie. Ulegali im nawet badacze tej miary jak Adamson /12/, który uważał, że "dla większości powierzchni adsorbentów rozkład energii adsorpcji jest charakterystyką dominującą, jednoznaczną, i na nim należy kłaść główny nacisk w opisie teoretycznym adsorpcji, nie zaś na model adsorpcji lokalnej". Halsey /13/ wyrażał zupełnie skrajny pogląd: "powierzchnie [illegible] lokalne się na [illegible] uważamy lokalne, ale na jednorodnej powierzchni [illegible] funkcji rozkładu energetycznej [illegible]", [illegible] zastosowanie heterogeniczności i intuicję reprezentował Halsey /14/, który jeszcze w 1952 roku pisał: "adsorpcja fizyczna reprezentuje zadanej energię [illegible], [illegible] odzwierciedla w fazie zaadsorbowanej jak i heterogeniczność powierzchni są niezbędne do zinterpretowania typowych izoterm". Wśród obydwu tych czynników pod uwagę, stanie nowy, niemniej ważny problem wyboru topografii powierzchni w adsorpcji na powierzchniach heterogenicznych. Chodzi tu mianowicie o to, w jaki sposób są rozłożone (w sensie rozmieszczenia na powierzchni) miejsca adsorpcyjne o różnych wartościach energii adsorpcji.

Można tu wyróżnić dwa skrajne przypadki:
W pierwszym przypadku, centra o jednakowej energii zgrupowane są w "płatach"; a więc istnieje pełna korelacja w rozmieszczeniu centrów adsorpcyjnych. Płaty te są na tyle duże aby w opisie każdego z nich móc stosować metody termodynamiki statystycznej oraz by można było zaniedbać oddziaływania pomiędzy molekułami zaadsorbowanami na różnych płatach. W obrazie takim, faza adsorpcyjna (układ molekuł) składa się z dużej ilości niezależnych od siebie podukładów. Uważa się jednak dalej, że w sensie praktycznym podukłady te są na tyle jeszcze małe, by widmo dyskretne można było nadal zastępować rozkładem energii adsorpcji w postaci funkcji ciągłej. Model płatowy został po raz pierwszy sformułowany jasno przez Tiemkina i Lewicza[/15/], oraz niezależnie, przez Halsey'a i Taylora[/16/]. Najbardziej wyczerpujące studia nad tym modelem topograficznym wydają się być dziełem Rossa i Oliviera[/17/]. Oni też byli autorami przymiotnika "homottatic" dla tego modelu, choć w literaturze przyjęło się raczej określenie "patchwise".

Drugim, krańcowo różnym modelem powierzchni heterogenicznej jest założenie o zupełnym braku korelacji w rozmieszczeniu centrów adsorpcyjnych o podobnej energii adsorpcji. Innymi słowy, uważa się, że centra o różnej energii adsorpcji rozmieszczone są na powierzchni w sposób zupełnie przypadkowy. W takim obrazie układ molekuł zaadsorbowanych musi być traktowany jak jedna termodynamiczna całość. Taki model określa się w litera-

-turze jako topografię typu "random".

Jest w istocie rzeczą zastanawiającą, dlaczego ponad 90% prac dotyczących adsorpcji na powierzchniach heterogenicznych zakłada istnienie topografii typu płatowego. W gruncie rzeczy nie ma żadnych dowodów eksperymentalnych na to, że ten typ topografii jest charakterystyczny dla większości układów adsorpcyjnych z powierzchnią heterogeniczną. Pewnym usprawiedliwieniem mogą tu być racje historyczne; gdyż model ten został sformułowany jako pierwszy, co dawało mu pewien "handicap" w popularności wśród badaczy. Natomiast, model powierzchni o rozkładzie przypadkowym miejsc adsorpcyjnych wchodził bardzo powoli do literatury.

Rzecz raczej dziwna, bo jeszcze w latach czterdziestych Hill[18] uogólnił przybliżenie Bragga-Williamsa i Bette-Guggenheima (quasichemiczne), na przypadek powierzchni heterogenicznych z topografią typu "random". Na początku lat pięćdziesiątych Tompkins[19] rozważał zachowanie się dwuwymiarowego gazu Van der Waalsa na powierzchniach typu "random", lecz były to poczynania zgoła odosobnione.

Dopiero Steele[20] w 1963 roku podniósł zdecydowanie problem topografii powierzchni stwierdzając: "ścisłe określenie własności układów z heterogeniczną powierzchnią wymaga kompletnej znajomości topografii całej powierzchni". Steele był też pierwszym, który z danych eksperymentalnych dotyczących trzeciego współczynnika wiriału gaz-ciało stałe, próbował wyciągnąć określone wnioski na temat topografii powierzchni. Jego zdaniem, założenie topografii typu

-turze jako topografie typu "random".

Jest w istocie rzeczą zastanawiającą, dlaczego ponad 90% prac dotyczących adsorpcji na powierzchniach heterogenicznych zakłada istnienie topografii typu płatkowego. W gruncie rzeczy nie ma żadnych dowodów eksperymentalnych na to, że ten typ topografii jest charakterystyczny dla większości układów adsorpcyjnych z powierzchnią heterogeniczną. Pewnym usprawiedliwieniem może tu być racja historyczna; gdyż model ten został sformułowany jako pierwszy, co dawało mu pewien "handicap" w popularności wśród badaczy. Natomiast, model powierzchni o rozkładzie przypadkowym miejsc adsorpcji wchodził [illegible] powoli do literatury.

Rzecz raczej dziwna, bo już w latach czterdziestych Hill /18/ uogólnił przybliżenie Bragga-Williamsa i Bethe-Guggenheima (quasichemiczne), na przypadek powierzchni heterogenicznych z topografią typu "random". Na początku lat pięćdziesiątych Tompkins /19/ rozważał zachowanie się dwuwymiarowego gazu Van der Waalsa na powierzchniach typu "random", lecz były to rozważania zgoła odosobnione.

Dopiero Steele /20/ w 1963, całą [illegible] zagadnienie problem topografii powierzchni, stwierdzając: "dokładne określenie własności układów z heterogeniczną powierzchnią wymaga kompletnej znajomości topografii całej powierzchni". [illegible] było tego spodziewać, iż w [illegible] eksperymentalnych dotyczących [illegible] [illegible] [illegible] [illegible] [illegible] [illegible] [illegible] [illegible] topografii powierzchni. Jego zdaniem, [illegible] topografii typu

"random" prowadziło, przynajmniej w przypadku niektórych adsorbentów węglowych, do lepszej zgodności teoretycznych i eksperymentalnych wartości 3-go współczynnika wiriału gaz-ciało stałe.

Badania tego typu kontynuowali następnie Pierotti i Thomas/21/. Rudziński/22/ oraz Rippa i Zgrablich/23/ byli pierwszymi, którzy na gruncie formalizmu wirialnego rozpoczęli rozważania nad pośrednim modelem topograficznym, modelem, w którym zakłada się istnienie częściowych jedynie korelacji położeniowych między centrami o jednakowej energii adsorpcji.
Jak z tego zestawienia wynika, liczba prac dotyczących efektów topografii powierzchni nie przekracza 10-ciu w całej literaturze światowej. Swiadczy to pośrednio o dużej złożoności tego problemu i potrzebie kontynuowania badań w tym kierunku.

Celem niniejszej pracy doktorskiej jest przeprowadzenie systematycznych badań nad rolą topografii powierzchni w adsorpcji na powierzchniach heterogenicznych. Dokładniej, badania te dotyczyć będą wpływu topografii powierzchni na proces adsorpcji monowarstwowej, zlokalizowanej, z bocznymi oddziaływaniami w fazie adsorpcyjnej (rozdział II, III, IV) oraz adsorpcji mobilnej (rozdział V).

II. MONOWARSTWOWA ADSORPCJA ZLOKALIZOWANA : BADANIA EFEKTOW TOPOGRAFII POWIERZCHNI PRZY UŻYCIU PRZYBLIŻENIA BRAGGA - WILLIAMSA

II.1 Ogólne uwagi o modelach powierzchni heterogenicznych i zlokalizowanej adsorpcji monowarstwowej czystych gazów na takich powierzchniach.

Jako ilościową charakterystykę energetycznej heterogeniczności powierzchni przyjęto w teorii adsorpcji tzw. różniczkowy rozkład energii adsorpcji. Rozkład ten oznaczany przez $X(E)$, definiowany jest jako $\partial M/\partial E$, gdzie M jest ilością centrów adsorpcyjnych na powierzchni adsorbentu. Oczywiście funkcja $X(E)$ charakteryzuje ilościowo jedynie globalną heterogeniczność powierzchni nie dając żadnych informacji, co do topograficznego rozkładu tej heterogeniczności.

Rozważmy na początek model płatowy powierzchni. Powierzchnię adsorbentu rozpatruje się jako zbiór nieoddziaływujących, homogenicznych płatów w obrębie których istnieją identyczne warunki adsorpcji.
Dla takiego modelu, fundamentalnym równaniem jest całkowa postać globalnej izotermy adsorpcji/1,2,3/,

$$V(p,T) = \int_{\Delta} X(E)\,\Theta(p,T,E)\,dE \qquad (2.1)$$

gdzie $V(p)$ jest izotermą adsorpcji globalnej, wyrażonej w jednostkach względnego pokrycia powierzchni, $\Theta(p,T,E)$ - równaniem izotermy opisującej adsorpcję lokalną na płacie powierzchni charakteryzującym się energią adsorpcji

równą E, X(E) - znormalizowaną do jedności funkcją rozkładu energii adsorpcji, natomiast Δ jest przedziałem wartości energii adsorpcji istniejących realnie na powierzchni adsorbentu. W pracy będziemy przyjmowali, że $E \in (E_o, \infty)$ tj., że minimalna energia adsorpcji wynosi E_o.

Dla opisu układów adsorpcyjnych z powierzchniami heterogenicznymi, proponowano wiele analitycznych wyrażeń określających w przybliżeniu rozkład energii adsorpcji. Najstarszym z nich, jest chyba rozkład exponencjalny[4], mający swe uzasadnienie w teorii tworzenia powierzchni heterogenicznych[5,6]. Wojciechowski i współautorzy pokazali[7,8], że quasi-eksponencjalny rozkład Maxwella-Boltzmana opisuje heterogeniczność powierzchni bardzo dużej liczby układów adsorpcyjnych. Popularny rozkład gausowski, szczególnie przydatny w analizie danych adsorpcyjnych z obszaru niskich pokryć, wprowadzony został przez Oliviera[9]. Próby wprowadzenia innych postaci funkcji rozkładu[10] należy uważać raczej za nieudane ze względu na brak ogólnej przydatności[11,12]. Pomimo wielkiego sukcesu, obydwa: exponencjalny i gausowski rozkład mają swoje słabe strony, na które w wielu pracach zwracano niejednokrotnie uwagę[13,14]. Należy podkreślić, że wszystkie te rozkłady znajdują swe racjonalne uzasadnienie w wyprowadzeniu z danych eksperymentalnych przy zastosowaniu różnych technik matematycznych. Dla przykładu, jedną z metod bardzo

często używanych jest metoda transformacji Stieltjesa /15-17/. Jednakże brak zrozumiałego fizycznego pochodzenia wspomnianych funkcji rozkładu, mógł budzić wiele wątpliwości. Niedawna praca Cerofoliniego[18] próbuje wyjaśnić ten problem. Jego hipoteza jest ulepszoną wersją dobrze znanej w heterogenicznej katalizie, reguły "teta"[5,6]. Zgodnie z tą hipotezą, miejsca adsorpcyjne są przypuszczalnie formowane jako rezultat cieplnego nieuporządkowania. Stąd też, rozkład ich charakteryzowany jest temperaturą T_f, w której ciało stałe jest preparowane. Centra adsorpcyjne uważano za defekty strukturalne wykazujące pewną "extra" energię U. Rozsądnym jest chyba twierdzenie, że ich rozkład między "extra" energie U, charakteryzujący powierzchniową niejednorodność, jest w przybliżeniu exponencjalny, jako prosta konsekwencja rozkładu Boltzmana

$$\frac{\partial M}{\partial U} = \frac{\exp(-U/kT_f)}{kT_f} \qquad (2.2)$$

W dawniejszych pracach[5,6], "extra" energia U była identyfikowana z energią adsorpcji E. Cerofolini, podchodząc bardziej realistycznie, rozważał U jako funkcję E. Zakładając, że funkcja U(E) i jej wyższe pochodne są ciągłe, można ją rozwinąć w szereg Taylora

$$U(E) = \sum_{k=1} a_k (E - E_o)^k \qquad (2.3)$$

gdzie E_o jest najmniejszą energią adsorpcji.

Pozostając tylko przy dwu pierwszych członach tego rozwinięcia i uwzględniając równanie (2.2) otrzymuje się następujące wyrażenie na funkcję rozkładu energii adsorpcji

$$X(E) = \left(\frac{\partial M}{\partial U}\right)\left(\frac{\partial U}{\partial E}\right) = \frac{a_1+2a_2(E-E_o)}{kT_f}\exp\left(\frac{a_1(E-E_o)+a_2(E-E_o)^2}{-kT_f}\right) \tag{2.4}$$

Jeśli $E-E_o \gg a_1/a_2$ wówczas

$$X(E) = \frac{2a_2(E-E_o)}{kT_f}\exp\left(\frac{a_2(E-E_o)^2}{-kT_f}\right) \tag{2.5}$$

Rozkład ten koresponduje z globalną izotermą adsorpcji Dubinina-Raduszkiewicza (DR)/19/, opisującego wiele układów adsorpcyjnych/20-25/, przy niskich pokryciach powierzchni.

Jeśli natomiast $E-E_o \ll a_1/a_2$ to otrzymuje się,

$$X(E) = \frac{a_1}{kT_f}\exp\left(\frac{a_1(E-E_o)}{-kT_f}\right) \tag{2.6}$$

tzn., rozkład korespondujący z globalną izotermą Freundlicha/16/.

W przypadku silnej heterogeniczności powierzchni, szerokość funkcji rozkładu X(E) jest zwykle dużo większa od kT, tak że z dobrym przybliżeniem możemy całkowity proces adsorpcji rozważać jako proces skokowy, zachodzący w sekwencji malejących energii adsorpcji. Dlatego też, adsorpcja w obszarze niskich pokryć powinna być charakteryzowana wyższymi energiami adsorpcji, tj. przez warunek $E-E_o \gg a_1/a_2$, co prowadzi

do opisu całkowitej adsorpcji równaniem DR

$$V_{DR}(p) = \exp(-\frac{a_2}{kT_f}(kT\ln(p/K'))^2) \qquad (2.7)$$

gdzie

$$K' = K\exp(-E_o/kT) \qquad (2.8)$$

zaś K jest stałą z równania Langmuira $\Theta_L(p,E)$, użytego w charakterze izotermy lokalnej

$$\Theta_L(p,E) = (1 + K\exp(-E/kT)/p)^{-1} \qquad (2.9)$$

Jednakże, izoterma adsorpcji Dubinina-Raduszkiewicza jest przy bardzo niskich pokryciach zbyt ogólna i nieczuła na rzeczywisty charakter adsorpcji lokalnej z powodu chociażby tego, że w obszarze niskich pokryć powierzchni równanie Langmuira jest granicznym przypadkiem zarówno równania Fowlera-Guggenheima jak i Hilla-de Boera.

Zauważmy, że topografia powierzchni nie wpływa na proces adsorpcji, dopóki nie zaczną odgrywać roli wzajemne oddziaływania pomiędzy zaadsorbowanymi molekułami. Oddziaływania te są efektywne w rejonie średnich względnych pokryć powierzchni, kiedy to adsorpcja scharakteryzowana jest przez warunek $E-E_o << a_1/a_2$. Odpowiednią funkcją rozkładu energii adsorpcji jest wówczas z punktu widzenia teorii Cerofoliniego, rozkład exponencjalny dany równaniem (2.6). Rozkład ten, łącznie z równaniem Langmuira jako izotermą lokalną, prowadzi do globalnej izotermy adsorpcji Freundlicha[16]

$$V_F(p) = \frac{r}{\sin(\pi r)}(p/K')^r \qquad (2.10)$$

gdzie

$$r = a_1 T/T_f \qquad r \in (0,1) \qquad (2.11)$$

r - jest tzw. parametrem niejednorodności powierzchni. Bardziej ścisłe obliczenia wskazują, że równanie całkowe

$$V_F(p) = \int_{E_o}^{\infty} \frac{r}{kT} \exp\left(\frac{r(E-E_o)}{-kT}\right)\left(1 + K\exp(-E/kT)/p\right)^{-1} dE \qquad (2.12)$$

daje dla $p < K'$

$$V_F(p) = \frac{r}{\sin(\pi r)}(p/K')^r + \sum_{i=1}(-p/K')^i \frac{r}{i-r} \qquad (2.13)$$

natomiast dla $p > K'$

$$V_F(p) = 1 - \sum_{i=1}(-K'/p)^i \frac{r}{i+r} \qquad (2.14)$$

Równanie (2.10) jest dobrym przybliżeniem dla $V_F(p)$, gdy szerokość funkcji rozkładu $X(E)$ jest dużo większa od kT, który to warunek jest spełniony dla większości powierzchni heterogenicznych.

Zanotujmy jeszcze odnośnie granic całkowania (E_o, ∞), że taki wybór zakresu energii adsorpcji był dyskutowany przez Rudzińskiego i Wojciechowskiego [26]. Wykazali oni, że dolna granica całkowania E_o jest mocno związana ze stałą Langmuira K, i niezależne jej określenie z ciśnieniowych zależności danych adsorpcyjnych jest

niemożliwe. Hobson[27] udowodnił natomiast, że ścisły wybór górnej granicy całkowania jest ważny jedynie przy bardzo małych pokryciach. Problem ten został także ilościowo przebadany przez Jarońca, Sokołowskiego i Rudzińskiego[28].

Prowadząc zatem rozważania w obszarze umiarkowanych pokryć powierzchni możemy bezpiecznie wziąść $(+\infty)$ jako górną granicę energii adsorpcji, co jest także dogodne z punktu widzenia obliczeń matematycznych.

W tym rozdziale zostaną przedstawione systematyczne studia nad wpływem topografii powierzchni na proces adsorpcji monowarstwowej, zlokalizowanej z bocznymi oddziaływaniami między zaadsorbowanymi molekułami. Scharakteryzujmy krótko model adsorpcji lokalnej przyjęty przez nas do badań wpływu topografii w tym rozdziale. Jest to prosty model Fowlera-Guggenheima, którego główne założenia możemy streścić następująco:

a) na jednym miejscu adsorpcyjnym może być zlokalizowana co najwyżej jedna molekuła,

b) każda zaadsorbowana molekuła oddziaływuje z pewną liczbą innych molekuł, które są zaadsorbowane na miejscach adsorpcyjnych najbliżej sąsiadujących,

c) molekuły zaadsorbowane na miejscach najbliżej sąsiadujących z daną zaadsorbowaną molekułą, są rozmieszczone na nich w sposób zupełnie przypadkowy.

Przy tych założeniach, termodynamika statystyczna prowadzi do następującego równania izotermy adsorpcji

$$\Theta_{FG}(p,E) = (1 + K\exp(\frac{E+4kT_c\Theta_{FG}}{-kT})/p)^{-1} \qquad (2.15)$$

gdzie T_c jest dwuwymiarową temperaturą krytyczną adsorbatu. Jej wartość związana jest z liczbą najbliżej sąsiadujących miejsc adsorpcyjnych (c) i energią (w) wzajemnego oddziaływania dwóch molekuł zaadsorbowanych na tych miejscach

$$T_c = cw/4k \qquad (2.16)$$

Szczegółowa postać stałej K jest znana ze statystycznego wyprowadzenia równania Langmuira

$$K = \frac{(2\pi mkT)^{3/2}kT}{h^3} \frac{f_g(T)}{f_a(T)} \qquad (2.17)$$

gdzie f_g jest funkcją rozdziału dla wewnętrznych stopni swobody molekuły adsorbatu nad powierzchnią

f_a jest odpowiednią funkcją rozdziału dla zaadsorbowanej molekuły, która w przybliżeniu "oscylatora harmonicznego" wynosi $q_x q_y q_z$

gdzie q_x, q_y, q_z są oscylacyjnymi funkcjami rozdziału dla wibracji w kierunku x, y, z odpowiednio.

Pytanie, czy energia adsorpcji wpływa na wibracyjną funkcję rozdziału q_z, ma wiele kontrowersyjnych odpowiedzi. Na przykład: teoretyczne rozważania Hilla[29] dają pierwiastkową zależność od E, dla częstości wibracji molekuły w warstwie zaadsorbowanej.
Drain i Morrison[30], nie biorąc pod uwagę omawianej zależności, otrzymali zgodność danych eksperymentalnych

i teoretycznych. Appel[31] wyjaśnił temperaturową zależność danych doświadczalnych dla pewnych układów, potwierdzoną przez obserwacje Halseya[32], przyjmując exponencjalną zależność q_z od E, Hoory i Prausnitz[33] wykazali, że związek f_a z E nie wpływa praktycznie na proces adsorpcji pojedyńczych gazów, Steele[34] zaś, był odmiennego zdania, krytykując pracę Rossa i Oliviera [1] .

W prowadzonych przez nas rozważaniach, będziemy przyjmowali, że zmiany E nie wpływają na wartość f_a.

II.2 Adsorpcja na idealnie płatowych powierzchniach heterogenicznych

Idealnie płatową powierzchnią heterogeniczną, będziemy nazywali powierzchnię adsorbentu, na której rzeczywiście można wyróżnić jednolite płaty. W zasięgu zaadsorbowanej molekuły znajdują się zatem miejsca adsorpcyjne scharakteryzowane tą samą energią adsorpcji.

W całym rozdziale drugim przyjmujemy model adsorpcji lokalnej Fowlera-Guggenheima, oraz exponencjalny rozkład energii adsorpcji.

Przy założeniu idealnie płatowej topografii powierzchni, całkowe równanie dla globalnej izotermy adsorpcji ma następującą postać

$$V^P(p) = \int_0^{\infty} \frac{r}{kT} \exp(-\frac{rE}{kT})\left(1 + K'\exp\left(\frac{E+4kT_c\Theta_{FG}}{-kT}\right)/p\right)^{-1} dE \qquad (2.19)$$

gdzie wskaźnik (P) oznacza, że dana wielkość odnosi się do modelu płatowego. Indeks (FG) w dalszej części

rozdziału będzie opuszczony.

Całkując równanie (2.19) przez części, otrzymuje się

$$V^P(p) = V_1^P(p) + V_2^P(p) \tag{2.20}$$

gdzie

$$V_1^P(p) = \left[1 + K'\exp\left(\frac{E+4kT_c\Theta^P}{-kT}\right)/p\right]^{-1}_{E=0} \tag{2.21}$$

$$V_2^P(p) = \int_0^{\infty} \exp(-r/kT)\,d\,\Theta^P \tag{2.22}$$

Podstawiając

$$E + 4kT_c\Theta^P(p,E) = t + t_o \tag{2.23}$$

gdzie

$$t_o = \left[4kT_c\Theta^P(p,E)\right]_{E=0} \tag{2.24}$$

i wprowadzając oznaczenie

$$K'\exp(-t_o/kT)/p = \exp(s/kT) \tag{2.25}$$

możemy zapisać Θ^P w następującej postaci

$${}^{P}(t,s) = \left(1 + \exp\left(\frac{s-t}{kT}\right)\right)^{-1} \tag{2.26}$$

Całka $V_2^P(s)$ po wprowadzeniu nowej zmiennej t przyjmuje postać całki Fermiego-Diraca

$$V_2^P(s) = \frac{1}{kT}\int_0^{\infty} H(t,s)\,\frac{\exp\left(\frac{s-t}{kT}\right)}{\left(1+\exp\left(\frac{s-t}{kT}\right)\right)^2}dt \tag{2.27}$$

gdzie

$$H(t,s) = \exp\left(-\frac{r}{kT}(t+t_o-4kT_c\Theta^P)\right) \tag{2.28}$$

Rozwijając funkcję $H(t)$ w szereg Taylora w otoczeniu punktu $t=s$

$$H(t) = \sum_{i=0}^{\infty} \frac{(t-s)^i}{i!}\left(\frac{d^iH}{dt^i}\right)_{t=s} \tag{2.29}$$

Wprowadzając nową zmienną $x=(t-s)/kT$ otrzymujemy

$$V_2^P(s) = \sum_{i=0}^{\infty} \frac{(kT)^i}{i!}\left(\frac{d^iH}{dt^i}\right)_{t=s} \int_{-\frac{s}{kT}}^{\infty} \frac{x^i dx}{(1+e^x)(1+e^{-x})} \tag{2.30}$$

Dla całek występujących w równaniu (2.30) przyjmiemy pewne uproszczenie. Stosownie do równań (2.24) i (2.25) mamy, że dolna granica całkowania

$$-\frac{s}{kT} = \ln\left(\frac{\Theta^P}{1-\Theta}\right)_{E=0} \tag{2.31}$$

Wpływ topografii powierzchni będzie niewątpliwie najbardziej interesujący w obszarze średnich i wyższych pokryć powierzchni, kiedy to oddziaływania między zaadsorbowanymi molekułami odgrywają największą rolę. Przyjmując zatem w tym rejonie całkowitych pokryć powierzchni, że miejsca o najniższej energii adsorpcji są zapełnione w połowie, otrzymujemy zgodnie z równaniem (2.31) $s=0$. Zatem[35]

$$\int_0^{\infty} \frac{x^i dx}{(1+e^x)(1+e^{-x})} = A_i i! \tag{2.32}$$

gdzie

$$A_i = \sum_{j=0}^{\infty} (-1)^j \frac{1}{(1+j)^i} \qquad (2.33)$$

lub wyrażone przez funkcję zeta Riemanna $\xi(i)$

$$A_i = (1-2^{1-i})\, \xi(i) \qquad (2.34)$$

np., $A_i = 1/2, \ln 2, \pi^2/12, \ldots$ odpowiednio dła n=0,1,2,...

Ograniczając się tylko do pierwszych trzech członów rozwinięcia (2.29) otrzymujemy

$$V_2^P(s) = \left(0.5H(t) + kT\ln 2 \frac{dH(t)}{dt} + (kT)^2 \frac{\pi^2}{12} \frac{d^2H(t)}{dt^2} \right)_{t=s} \qquad (2.35)$$

W szczególności,

$$H(s) = (p/K')^r \exp(2rT_c/T)$$

$$H'(s) = (p/K')^r \exp(2rT_c/T)(r/kT)(T_c/T-1) \qquad (2.36)$$

$$H''(s) = (p/K')^r \exp(2rT_c/T)(r/kT)^2(T_c/T-1)^2$$

gdzie przez H' i H'' oznaczono pierwszą i drugą pochodną funkcji H(t).

Łącząc równania (2.21) i (2.35) wg. (2.20) i uwzględniając (2.36) dostajemy jako końcowy rezultat, następujące równanie dla izotermy adsorpcji globalnej, na płatowo heterogenicznych powierzchniach

$$V^P(p) = \Theta^P(E_o) + 0.5(p/K')^r \exp(2rT_c/T)\Big(1 + 2r\ln 2 \cdot (T_c/T-1) + \frac{\pi^2}{6} r^2 (T_c/T-1)^2\Big) \qquad (2.37)$$

II.3 Adsorpcja na heterogenicznych powierzchniach wykazujących topografię typu "random"

Ten model topografii powierzchni heterogenicznej, zakłada że nie ma żadnej przestrzennej korelacji między centrami adsorpcyjnymi o tej samej energii adsorpcji. Rozkład miejsc adsorpcyjnych na dowolnym wycinku powierzchni a więc i w obszarze oddziaływań molekuły zaadsorbowanej jest dokładnie taki sam i określony przez globalną heterogeniczność powierzchni (funkcję rozkładu energii adsorpcji $\chi(E)$).

Przyjmując, że potencjał średniej siły działający na zaadsorbowaną molekułę ma postać[29]

$$cwV^R(p) \tag{2.38}$$

czyli nie zależy od tego na jakim centrum adsorpcyjnym została ona zlokalizowana, równanie izotermy lokalnej (FG) można zapisać w postaci

$$\Theta^R(p,E) = \left(1 + K'\exp\left(\frac{E + 4kT_c V^R(p)}{-kT}\right)/p\right)^{-1} \tag{2.39}$$

Indeks (R) oznacza tutaj topografię "random". Równanie całkowe izotermy globalnej ma więc postać

$$V^R(p) = \int_0^\infty \frac{r}{kT}\exp(-rE/kT)\,\Theta^R(p,E)\,dE \tag{2.40}$$

Całkując przez części otrzymuje się

$$V^R(p) = V_1^R(p) + V_2^R(p) \tag{2.41}$$

gdzie

$$V_1^R(p) = \Theta^R(p,E_o) \tag{2.42}$$

$$V_2^R(p) = \frac{1}{kT}\int_0^{\infty} \exp(-rE/kT)\frac{\exp(\frac{s-E}{kT})}{(1+\exp(\frac{s-E}{kT}))^2}dE \tag{2.43}$$

powyżej exp(s/kT) jest obecnie równe $K'\exp(-4T_cV^R/T)/p$. Całka (2.43) może być rozwiązana analogicznie do równania (2.27). Postępując tak, otrzymujemy

$$H(s) = (p/K')^r\exp(4rT_cV^R/T)$$

$$H'(s) = (p/K')^r\exp(4rT_cV^R/T)(-r/kT) \tag{2.44}$$

$$H''(s) = (p/K')^r\exp(4rT_cV^R/T)(r/kT)^2$$

Podstawiając (2.44) do równania (2.35) a następnie łącząc z (2.42) według wzoru (2.41) otrzymujemy postać izotermy adsorpcji globalnej na powierzchniach typu "random"

$$V^R(p) = \Theta^R(p,E_o) + 0.5(p/K')^r\exp(4rT_cV^R/T)$$

$$\cdot(1 - 2r\ln 2 + \frac{\pi^2}{6}r^2). \tag{2.45}$$

II.4 Adsorpcja na heterogenicznych powierzchniach o pośrednim rozkładzie topograficznym miejsc adsorpcyjnych

Jest mało prawdopodobne aby rzeczywiste powierzchnie heterogeniczne wykazywały zupełną korelację miejsc scharakteryzowanych tą samą energią adsorpcji lub też jej zupełny brak. Omówione do tej pory modele topografii powierzchni: model płatowy i model "random" należy uważać jako przypadki skrajne. Uzupełnimy je w tym rozdziale tzw. modelem pośrednim.
W celu ilościowej oceny wpływu ograniczonej (pośredniej) przestrzennej korelacji miejsc adsorpcyjnych, wprowadzamy tzw. lokalny, różniczkowy rozkład energii adsorpcji $X_l(E_l,E)$, który definiujemy następująco:

Rozważmy miejsce adsorpcyjne scharakteryzowane energią adsorpcji E. $X_l(E_l,E)$ definiujemy jako różniczkowy rozkład energii adsorpcji E_l, na heterogenicznym płacie-najbliższym sąsiedztwie centrum adsorpcyjnego o energii E.
W przypadku idealnie płatowego, topograficznego rozkładu, $X_l(E_l,E)$ jest funkcją delta Diraca

$$X_l(E_l,E) = \delta(E_l-E) \tag{2.46}$$

W przypadku całkowicie przypadkowego rozkładu miejsc adsorpcyjnych, funkcja $X_l(E_l,E)$ jest niezależna od E, czyli

$$X_l(E_l,E) = X(E_l) \tag{2.47}$$

Dla interesującego nas przypadku pośredniego, proponujemy dla $X_l(E_l,E)$ następujące wyrażenie

$$X_l(E_l,E) = \frac{1}{D}\,\frac{\exp((E_l-E)/D)}{(1+\exp((E_l-E)/D))^2} \qquad (2.48)$$

Jest to funkcja typu "dzwonowego" z maximum w punkcie $E_l=E$ i szerekości D. Jakkolwiek D jest zależne od E, będziemy tu rozważali prosty przypadek, gdy ta zależność jest pomijana. Możemy także mówić, że operujemy pewną średnią wartością D.

Potencjał średniej siły działającej na zaadsorbowaną molekułę od strony najbliższych, sąsiadujących z nią, zaadsorbowanych molekuł, jest równy $4kT_cV(p,E)$, gdzie $V(p,E)$ oznacza względne pokrycie najbliżej sąsiadujących miejsc adsorpcyjnych rozważanej przez nas molekuły (tj. względne pokrycie obszaru oddziaływań molekuły zaadsorbowanej na miejscu określonym energią E. W najprostszym przybliżeniu $V(p,E)$ może być reprezentowane przez funkcję

$$V(p,E) = \frac{C(E)}{D}\int_0^{\infty}\Theta(p,E_l)\frac{\exp((E_l-E)/D)}{(1+\exp((E_l-E)/D))^2}dE_l \qquad (2.49)$$

gdzie (2.50)

$$\Theta(p,E_l) = (1 + K\exp((E_l+4kT_c\Theta(p,E_l))/(-kT)))^{-1}$$

$C(E) = 1+\exp(-E/D)$ jest współczynnikiem normalizacji lokalnej funkcji rozkładu (2.48).

Używając tego samego rozwinięcia dla całki Fermiego-

Diraca , możemy wyznaczyć $V(p,E)$ z pożądaną dokładnością. W przypadku pośredniego rozkładu topograficznego wystarczająco dokładnym przybliżeniem powinno być przyjęcie pierwszych trzech członów tego rozwinięcia. Zatem,

$$V(p,E) = \left(\Theta(p,E_1) + 2D\ln 2 \frac{d\Theta(p,E_1)}{dE_1} + \frac{1}{6}\pi^2 D^2 \frac{d^2\Theta(p,E_1)}{dE_1} \right)_{E_1=E} \qquad (2.51)$$

Powyższe równanie zostało otrzymane przy założeniu, że $C(E)=2$. To uproszczenie zostało podyktowane oczywistym warunkiem zbieżności szeregu (2.51)

$$\lim_{D\to 0} V(p,E) = \Theta(p,E) \qquad (2.52)$$

Równanie całkowitej izotermy adsorpcji $V^M(p)$, przybiera obecnie następującą postać:

$$V^M(p) = \int_0^\infty \frac{r}{kT}\exp(-rE/kT)(1+K'\exp(\frac{E+4kT_cV(p,E)}{-kT})/p)^{-1}dE \qquad (2.53)$$

Indeks (M) oznacza tu założenie o pośrednim modelu topograficznym (moderate topographical model). Całkując przez części i przeprowadzając zamianę zmiennych

$$E + 4kT_cV(p,E) = t + t_o \qquad (2.54)$$

gdzie

$$t_o = 4kT_c(V(p,E))_{E=0} \qquad (2.55)$$

otrzymujemy

$$V^M(s) = V_1^M(s) + V_2^M(s) \tag{2.56}$$

Powyżej

$$V_1^M(s) = 1/(1+\exp(s/kT)) \tag{2.57}$$

$$V_2^M(s) = \frac{1}{kT}\int_0^\infty H(t,s)\frac{\exp(\frac{s-t}{kT})}{(1+\exp(\frac{s-t}{kT}))^2}\,dt \tag{2.58}$$

$$H(t,s) = \exp(-\frac{r}{kT}(t+t_o-4kT_cV(t,s))) \tag{2.59}$$

zaś $\exp(s/kT)=K'\exp(-t_o/kT)/p$. Dalej, V jako funkcja zmiennej t ma postać

$$V(t,s) = \Theta + 2D\ln 2\,\frac{1}{kT}\,\frac{\Theta(1-\Theta)}{(1-4\frac{T_c}{T}\Theta(1-\Theta))} + \frac{\pi^2}{6}(D/kT)^2\,\frac{\Theta(1-\Theta)(1-2\Theta)}{(1-4(T_c/T)\Theta(1-\Theta))^3} \tag{2.60}$$

gdzie $\Theta(t,s)$ jest zdefiniowane równaniem (2.26). Używając tej samej matematycznej metody do wyznaczenia V_2^M jak dla V_2^P i V_2^R , otrzymuje się

$$H(s) = (p/K')^r\exp((2rT_c/T)(1+\frac{(D/kT)\ln 2}{1-T_c/T}))$$

$$H'(s) = H(s)(r/kT)(T_c/T-1)(1+\frac{\pi^2(D/kT)^2}{(1-T_c/T)^4\,12}(T_c/T))$$

$$H''(s) = H(s)(r/kT)^2(T_c/T-1)^2((1+\frac{\pi^2(D/kT)^2(T_c/T)}{12(1-T_c/T)^4})^2 + - \frac{(D/kT)(T_c/T)\ln 2}{r(1-T_c/T)^4}) \tag{2.61}$$

Jako ostateczny wynik otrzymujemy wyrażenie dla globalnej izotermy adsorpcji na powierzchniach heterogenicznych o pośrednim rozkładzie miejsc adsorpcyjnych

$$V^M(p) = \Theta^M(p,E_o) + 0.5(p/K')^r \exp((1+\ln 2 \frac{D/kT}{1-T_c/T})$$

$$\cdot(2rT_c/T)\Big[(1+\frac{\pi^2(D/kT)(T_c/T)}{12(1-T_c/T)^4}(1+(D/kT)-(T_c/T)))2r\ln 2(T_c/T-1)$$

$$+\frac{1}{6}(r\pi(T_c/T-1))^2(1+\frac{\pi^2(D/kT)^2(T_c/T)}{12(1-T_c/T)^4})^2+1\Big] \qquad (2.62)$$

W granicy $D \to 0$, $X_l(E_l,E)$ staje się funkcją delta Diraca, $\delta(E_l-E)$, co oznacza, że nasza powierzchnia jest idealnie płatowa. W tym przypadku równanie dla $V^M(p)$ poprawnie redukuje się do równania na $V^P(p)$ opisującego adsorpcję globalną na płatowo heterogenicznych powierzchniach.

Analizując równania otrzymane dla trzech różnych topograficznych modeli powierzchni, widzimy, że w granicy $T_c/T \to 0$ izotermy V^P, V^M, V^R dane równaniami (2.37), (2.45), (2.62) poprawnie redukują się do

$$V(p) = (1 + K'/p)^{-1} + (p/K')^r \sum_{i=0}^{\infty} A_i(-r)^i \qquad (2.63)$$

czyli do równania, które otrzymujemy przy założeniu modelu Langmuira adsorpcji lokalnej. Możemy zatem powiedzieć, że gdy wzajemne oddziaływania między zaadsorbowanymi molekułami zanikają, topografia powierzchni nie wpływa już na charakter adsorpcji.

II.5 Izosteryczne ciepło adsorpcji dla różnych modeli topografii powierzchni heterogenicznych

Izosteryczne ciepło adsorpcji jest definiowane równaniem

$$Q_{st} = T(V_g - V_a)\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \tag{2.64}$$

gdzie Q_{st} jest izosterycznym ciepłem adsorpcji, V_g i V_a są molowymi objętościami odpowiednio fazy gazowej i warstwy zaadsorbowanej, p - ciśnieniem równowagowym gazowego adsorbatu, V - względnym pokryciem powierzchni adsorbentu.

Zakładając idealność fazy gazowej i zaniedbując V_a, można globalne ciepło izosteryczne dla pewnej wartości pokrycia V zapisać równaniem Clausiusa-Clapeyrona /36/

$$Q_{st}(p,T) = kT^2\left(\frac{\partial \ln p}{\partial T}\right)_V \tag{2.65}$$

Ponieważ całkowite pokrycie powierzchni V jest funkcją p i T, dlatego przy stałym V

$$Q_{st}(p,T) = \frac{(\partial V(p,T)/\partial(1/kT))_p}{(\partial V(p,T)/\partial(\ln p))_T} \tag{2.66}$$

W oparciu o powyższe równanie można obliczyć izosteryczne ciepła adsorpcji używając do tego trzech równań izoterm adsorpcji V^P, V^M, V^R, otrzymanych dla trzech różnych modeli topograficznych powierzchni.

a) Izosteryczne ciepło adsorpcji na idealnie płatowej powierzchni heterogenicznej

$$Q^P_{st}(p,T) = \frac{\Theta(1-\Theta)Q^P}{1-4(T_c/T)\Theta(1-\Theta)} + rkT((Q^P-\ln(\frac{\Theta}{1-\Theta}))$$

$$\cdot(V^P-\Theta) + \frac{1}{2}(p/K')^r\exp(2rT_c/T)(2\ln 2-\frac{1}{3}\pi^2r(1-T_c/T))) /$$

$$/ (\frac{\Theta(1-\Theta)}{1-4(T_c/T)\Theta(1-\Theta)} + r(V^P-\Theta)) \qquad (2.67)$$

gdzie

$$\Theta = \Theta^P(p,E_o)$$
$$Q^P = 2.5kT + E_o + 4kT_c\Theta \qquad (2.68)$$

b) Izosteryczne ciepło adsorpcji dla powierzchni heterogenicznej z topografią "random"

$$Q^R_{st}(p,T) = \left[\Theta(1-\Theta)Q^R + rkT((Q^R-\ln(\frac{\Theta}{1-\Theta}))(V^R-\Theta) + \right.$$
$$\left. + (p/K')^r\exp(4rT_c/T)(\ln 2-\frac{1}{6}\pi^2r))\right] / \left[\Theta(1-\Theta) + r(V^R-\Theta)\right] \qquad (2.69)$$

gdzie

$$\Theta = \Theta^R(p,E_o)$$
$$Q^R = 2.5kT + E_o + 4kT_cV^R(p) \qquad (2.70)$$

c) Izosteryczne ciepło adsorpcji na powierzchni heterogenicznej wykazującej pośrednią topografię miejsc adsorpcyjnych

Wprowadzając oznaczenia:

$$L = 4(T_c/T)\Theta(1-\Theta) \qquad (2.71)$$

$$S = \frac{\pi^2 (D/kT)(T_c/T)}{12(1-T_c/T)^4}, \tag{2.72}$$

równanie na ciepło izosteryczne Q^M możemy zapisać następująco (2.73)

$$Q^M_{st}(p,T) = \frac{\Theta(1-\Theta)Q^M}{1-L(\partial V/\partial \Theta)} + rkT((Q^M - \ln(\frac{\Theta}{1-\Theta}) + 2\ln 2 \cdot$$

$$\cdot \frac{(D/kT)(T_c/T)}{(1-T_c/T)^2})(V^M - \Theta) + \frac{1}{2}(p/K')^r \exp((2rT_c/T)(\frac{(D/kT)\ln 2}{1-T_c/T}$$

$$+1))(2\ln 2(1+S((T_c/T)^2 - (D/kT)(2+T_c/T)-1)) - \frac{1}{3}\pi^2 r(1-T_c/T) \cdot$$

$$(1+S(D/kT)(1-S(D/kT)(2+T_c/T)))) / (\frac{\Theta(1-\Theta)}{1-L(\partial V/\partial \Theta)} + r(V^M - \Theta))$$

gdzie

$$\Theta = \Theta^M(p, E_o) \tag{2.74}$$

$$\frac{\partial V}{\partial \Theta} = 1 + 2(D/kT)\ln 2 \frac{1-2\Theta}{(1-L)^2} + \frac{1}{6}\pi^2 (D/kT)^2 \frac{1}{(1-L)^4} \cdot$$

$$\cdot (2\Theta(1-\Theta)(4(T_c/T)(3\Theta^2 - 3\Theta + 1) - 1) + (1-2\Theta)^2) \tag{2.75}$$

$$Q^M = 2.5kT + E_o + 4kT_c(\Theta + 4(D/kT)\ln 2 \frac{\Theta(1-\Theta)}{(1-L)^2} \cdot$$

$$(1-2(T_c/T)\Theta(1-\Theta)) + \frac{1}{12}\pi^2 (D/kT) \frac{\Theta(1-\Theta)(1-2\Theta)}{(1-L)^4} \tag{2.76}$$

W granicy $T_c/T \to 0$, $Q^P_{st} = Q^M_{st} = Q^R_{st}$ i jeżeli $D \to 0$ otrzymujemy poprawnie $Q^M_{st} \to Q^P_{st}$.

II.6 Ilustracyjne obliczenia numeryczne do modelu Bragga-Williamsa

Najpierw przedyskutujemy zachowanie się globalnych izoterm adsorpcji: V^P, V^M, V^R . Wszystkie te izotermy możemy przedstawić w następującej, ogólnej postaci

$$V^{(i)}(p,T) = \alpha^{(i)}(p,E_o) + f^{(i)}(p/K')^r \qquad (2.77)$$

gdzie $i = (P,R,M)$ zaś $f^{(i)}$ jest ogólnie rzecz biorąc pewną funkcją parametrów: r, T_c/T, D/kT. Innymi słowami, każde z równań opisujących adsorpcję globalną jest liniową kombinacją odpowiedniej izotermy lokalnej dla powierzchni homogenicznej z najbardziej prawdopodobną wartością energii adsorpcji E_o , i izotermy Freundlicha $(p/K')^r$.

Drugi człon równania (2.77) nakłada pewne ograniczenia na równania izoterm $V^{(i)}(p)$, które wynikają z kilku przez nas przyjętych przybliżeń. I tak, równania izoterm mogą być oczywiście interpretowane tylko w tym obszarze umiarkowanych pokryć powierzchni, w którym stosuje się izotermę Freundlicha.
Chociaż wyniki obliczeń numerycznych będą prezentowane w całym zakresie globalnych pokryć powierzchni (przedział (0,1)), należy jednak pamiętać, że w rejonie bardzo małych i bardzo dużych pokryć dają przybliżone informacje.

Systematyczne badania nad wpływem topografii powierzchni na proces adsorpcji zaczniemy od porównania globalnych izoterm adsorpcji dla dwóch skrajnych przypadków topografii powierzchni: płatowej i w pełni przypadkowej. Rozpatrywać będziemy tylko obszar temperatur superkrytycznych.

Biorąc $T_c/T=0.5$ wyznaczono $V^P(p)$ i $V^R(p)$ dla trzech różnych parametrów niejednorodności: $r= 0.01, 0.1, 0.3$. Wyniki przedstawiono na rysunku 1 . Rysunek 2 umożliwia inne porównanie tych krzywych, wyznaczonych dla stałej wartości $r=0.1$ i różnych wartości T_c/T ($T_c/T= 0.1, 0.5, 0.75$).

Ogólny wniosek jaki możemy wyciągnąć na podstawie tych dwóch rysunków można streścić następująco: powierzchnie z topografią "random" miejsc adsorpcyjnych zachowują większe podobieństwo do powierzchni homogenicznych w porównaniu z powierzchniami scharakteryzowanymi topografią płatową. Topografia płatowa uwypukla więc wpływ niejednorodności energetycznej powierzchni. Przy małych pokryciach adsorpcja na powierzchniach z topografią "random" jest mniejsza niż dla modelu płatowego, odwrotna relacja zachodzi dla wyższych globalnych pokryć powierzchni. Wyjaśnienie tego może być następujące:

Dla wysokich wartości energii adsorpcji E , mamy w ogólności $\Theta^P(p) > V^R(p)$. A więc, przy małych ciśnieniach adsorbatu gdy proces adsorpcji zachodzi przede wszystkim na miejscach wysoce energetycznych

ciśnien

przede

adsorpcja na powierzchniach z topografią "random" będzie mniejsza niż na powierzchniach z rozkładem topograficznym płatowym. Efekt przeciwny będzie zachodził przy pokryciach wysokich, kiedy to adsorpcja przebiega głównie na miejscach energetycznie uboższych i wówczas $\Theta^P(p) < V^R(p)$.

Przejdziemy teraz do pośredniej przestrzennej korelacji miejsc o tej samej energii adsorpcji.

Rysunek 3 pokazuje jak zmienia się kształt globalnej izotermy adsorpcji $V(p)$ kiedy przestrzenna korelacja miejsc adsorpcyjnych zmienia się od płatowej (D=0) do "random" (oznaczonej na rysunku symbolem ∞). Oczywiście w tym ostatnim przypadku $V^R(p)$ obliczone zostało z równania (2.45) . Wyniki przedstawione na rysunku 3 są otrzymane dla $r=0.01$ i $T_c/T=0.5$. Wartość $r=0.01$ została tutaj przyjęta aby bardziej uwidocznić konsekwencje założenia różnych modeli topografii powierzchni, które są uwypuklane dla powierzchni silnie heterogenicznych. Na rysunku tym mamy logiczną kolejność krzywych związanych z różnymi modelami powierzchni. Jest ona oczywiście odbiciem zmian przebiegu izoterm globalnych. Kolejność ta może być też prostym sprawdzianem poprawności teoretycznych rozważań dotyczących topografii powierzchni. Rysunek 3 pokazuje również skutki wynikające z ucięcia szeregu (2.51) na trzecim członie - wartości D/kT wyższe niż 0.4 nie mogą być brane do obliczeń ponieważ przy wyższych

ciśnieniach w tym przypadku mamy $V^M(p) > V^R(p)$.
Oczywiście, najwyższe możliwe do przyjęcia wartości D/kT zależą od parametrów r i T_c/T . To ograniczenie można zmniejszyć biorąc pod uwagę odpowiednio większą ilość członów rozwinięcia (2.51) .
Rysunek 4 pokazuje jak globalna niejednorodność powierzchni wpływa na przebieg globalnych izoterm adsorpcji w przypadku pośredniej przestrzennej korelacji miejsc adsorpcyjnych. Następny rysunek dostarcza podobnych informacji dla zmieniających się wartości T_c/T .
Rysunki 6-10 obrazują wpływ topografii powierzchni na izosteryczne ciepła adsorpcji. Wszystkie krzywe obliczone zostały dla temperatury $T=100$ K . Przyczyną dla której zajmujemy się badaniem ciepeł adsorpcji jest niewątpliwie fakt, że dostarczają nam one bardziej obszernej charakterystyki adsorpcyjnej w porównaniu z izotermami adsorpcji. Tak jak w większości publikacji, prezentujemy ciepła adsorpcji jako funkcje względnego pokrycia powierzchni.
Rysunek 6 daje porównanie izosterycznych ciepeł dla dwóch skrajnych modeli topografii powierzchni : płatowego i "random" .Wykreślone tu krzywe są często otrzymywane eksperymentalnie i ich interpretacja może być następująca:
Początkowe zmniejszanie się ciepeł izosterycznych odpowiada obszarowi pokryć w którym wpływ zmniejszającej się wartości energii adsorpcji przeważa nad

wpływem wzrastającej energii oddziaływań między zaadsorbowanymi molekułami. Z drugiej strony opadające gałęzie tych krzywych stają się szybko liniowe zgodnie z równaniem Fowlera-Guggenheima dla superkrytycznej adsorpcji na powierzchni homogenicznej. Innymi słowami, w tym obszarze pokryć powierzchni wpływ niejednorodności powierzchni szybko zanika. Łatwo zauważyć, że dla płatowego modelu powierzchni zmniejszanie się ciepeł adsorpcji zachodzi dużo szybciej. Pozostaje to w zgodności z wcześniejszymi badaniami izoterm adsorpcji, gdyż gwałtowniejszy spadek ciepeł adsorpcji sugeruje większą niejednorodność powierzchni.

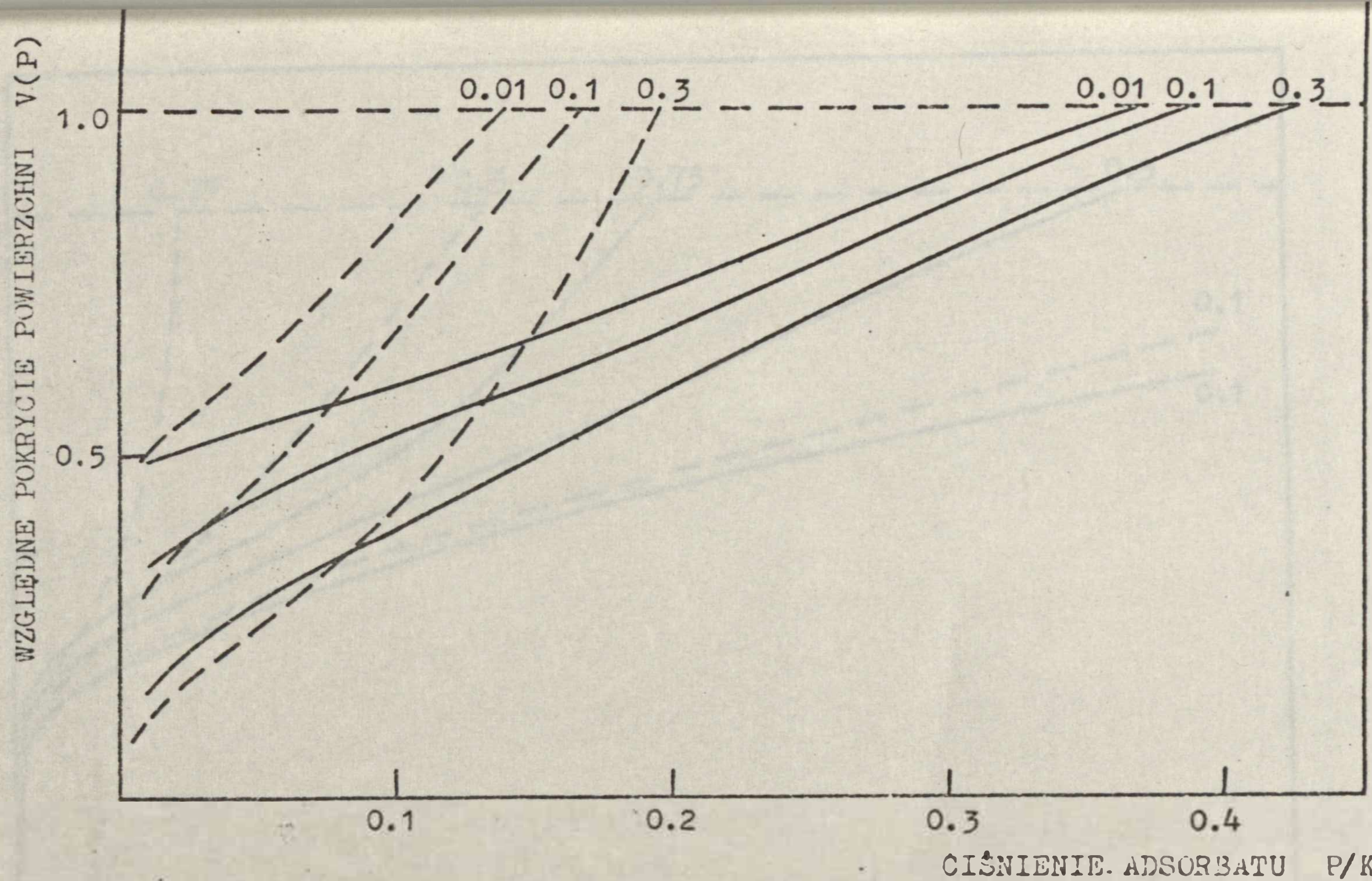
Rysunek 7 pokazuje, że w pewnych przypadkach wykres izosterycznego ciepła adsorpcji może mieć tylko opadającą gałąź, co potwierdzają także dane eksperymentalne.

Rysunki 8-10 ilustrują zachowanie się izosterycznych ciepeł adsorpcji w różnych sytuacjach fizycznych, w układach z pośrednią topografią miejsc adsorpcyjnych. Najbardziej interesującym wśród nich jest rysunek 8 będący podstawową ilustracją wpływu topografii powierzchni na izosteryczne ciepła adsorpcji.

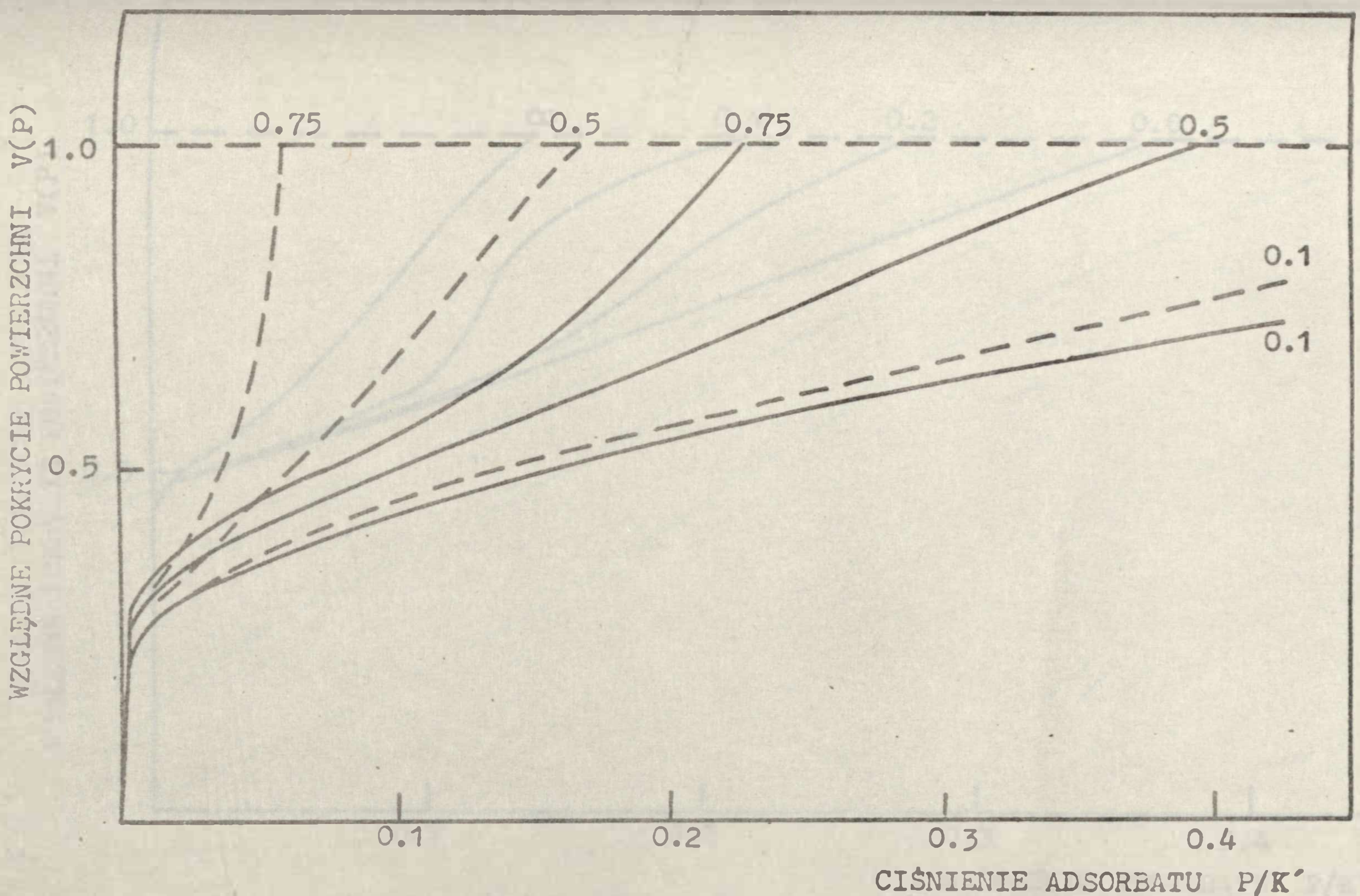
wpływem wzrastającej energii oddziaływań między zaadsorbowanymi molekułami. Z drugiej strony opadające gałęzie tych krzywych stają się szybko liniowe zgodnie z równaniem Fowlera-Guggenheima dla superkrytycznej adsorpcji na powierzchni homogenicznej. Innymi słowami, w tym obszarze pokryć powierzchni wpływ niejednorodności powierzchni szybko znika. Łatwo zauważyć, że dla płaskiego modelu powierzchni zmniejszanie się ciepła adsorpcji zachodzi dużo szybciej. Pozostaje to w zgodności z wcześniejszymi badaniami ciepła adsorpcji, gdyż gwałtowniejszy spadek ciepła adsorpcji sugeruje większą niejednorodność powierzchni.

Rysunek 7 pokazuje, że w pewnych przypadkach krzywe izosteryczne ciepła adsorpcji mogą mieć także opadającą gałąź, co [illegible] eksperymentalnie.

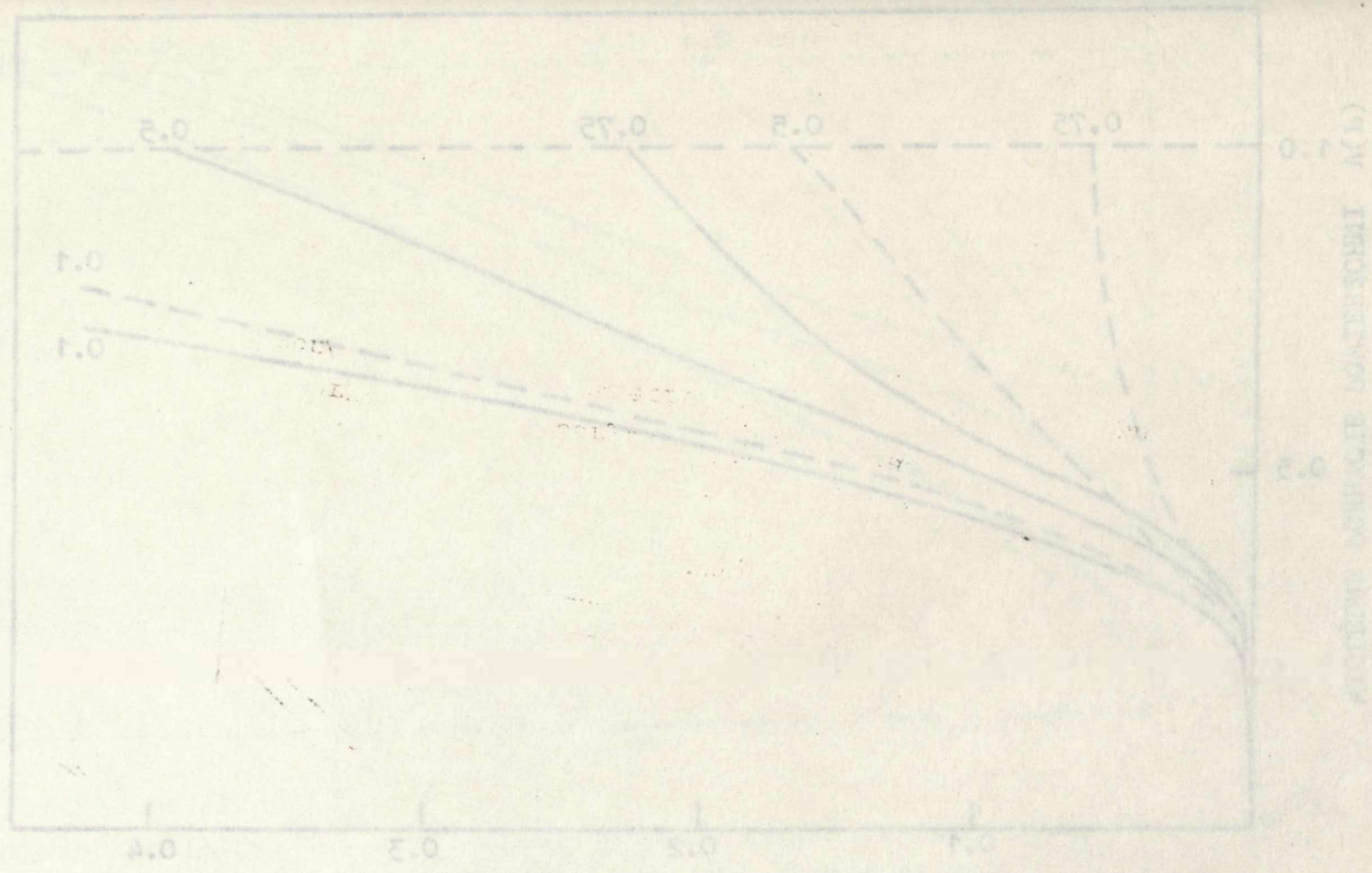
Rysunki 8-10 ilustrują zachowanie się izosterycznych ciepeł adsorpcji w różnych wybranych [illegible] w układach z [illegible]. Najbardziej interesujące [illegible] jest rysunek 8 [illegible] powierzchni [illegible].



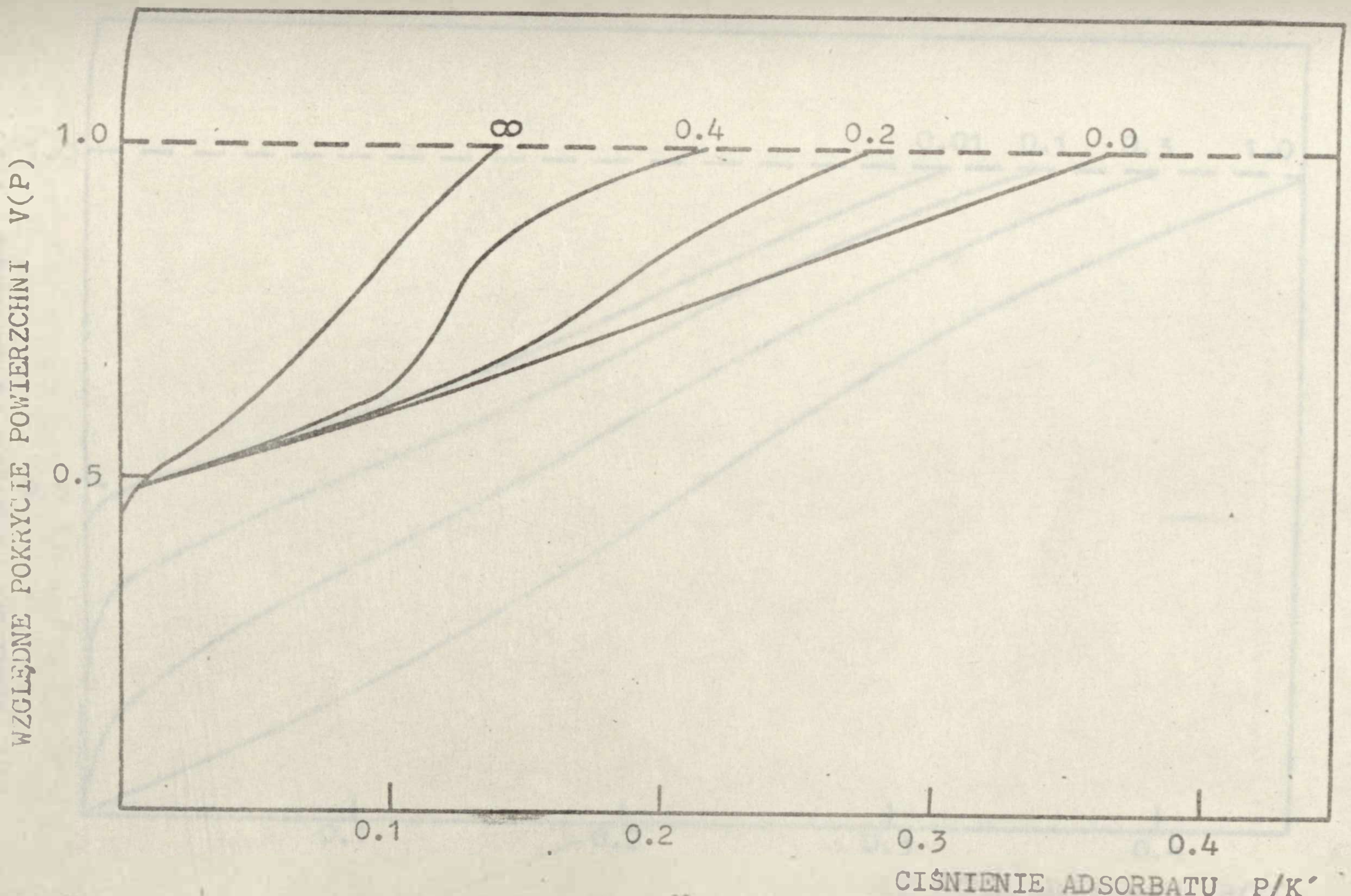
Rys. 1 Porównanie teoretycznych, globalnych izoterm ; $V^P(p)$ /linia ciągła/ i $V^P(p)$ /linia przerywana/, wyliczonych dla $T_c/T=0.5$ i dla trzech różnych wartości parametru niejednorodności r /zaznaczonych przy odpowiednich krzywych/.



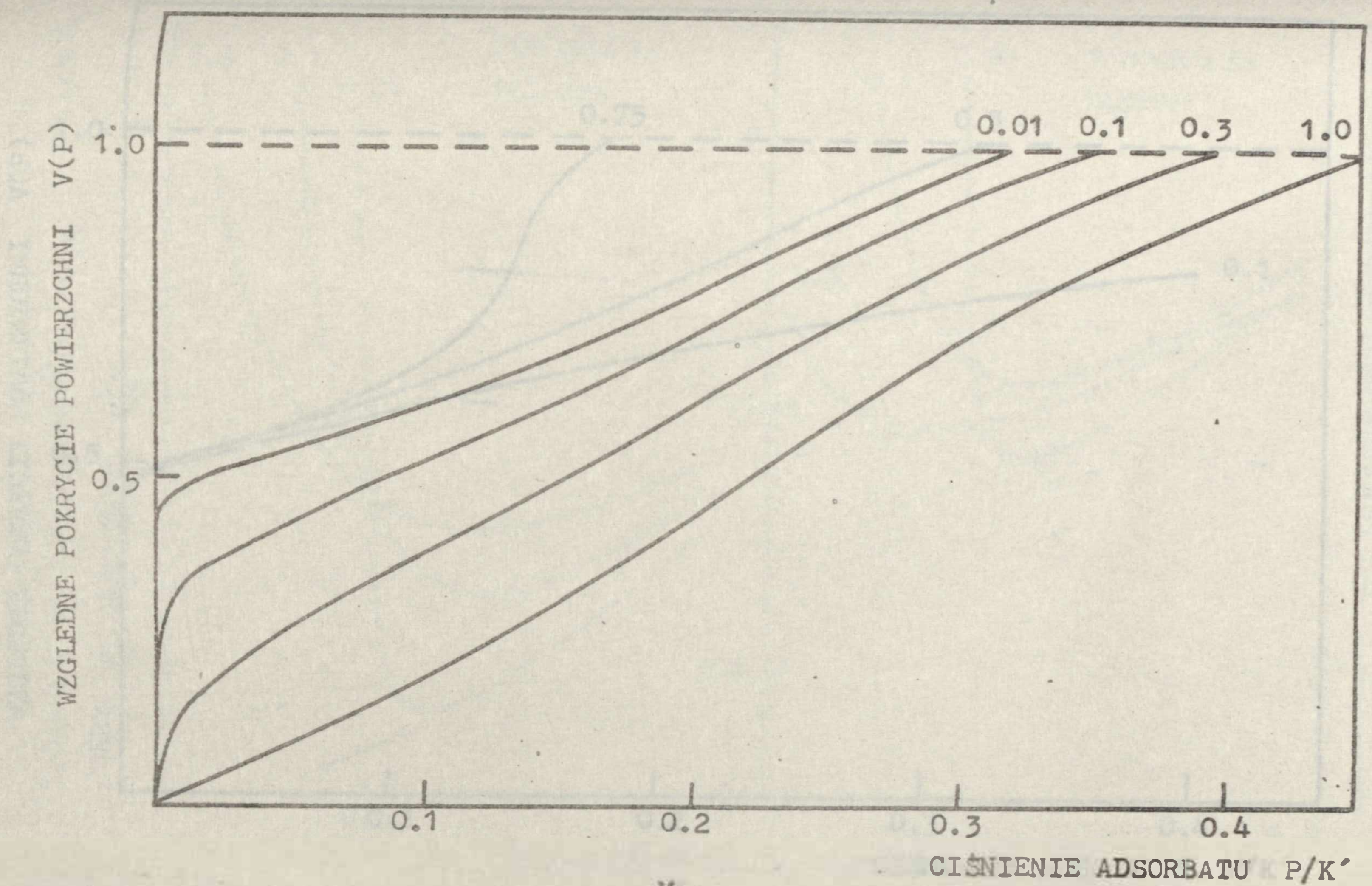
Rys.2 Porównanie teoretycznych, globalnych izoterm; $V^P(p)$ /linia ciągła/ i $V^R(p)$ /linia przerywana/ wyliczonych dla r=0.1 i dla trzech wartości parametru T_c/T /zaznaczonych przy odpowiednich krzywych/.



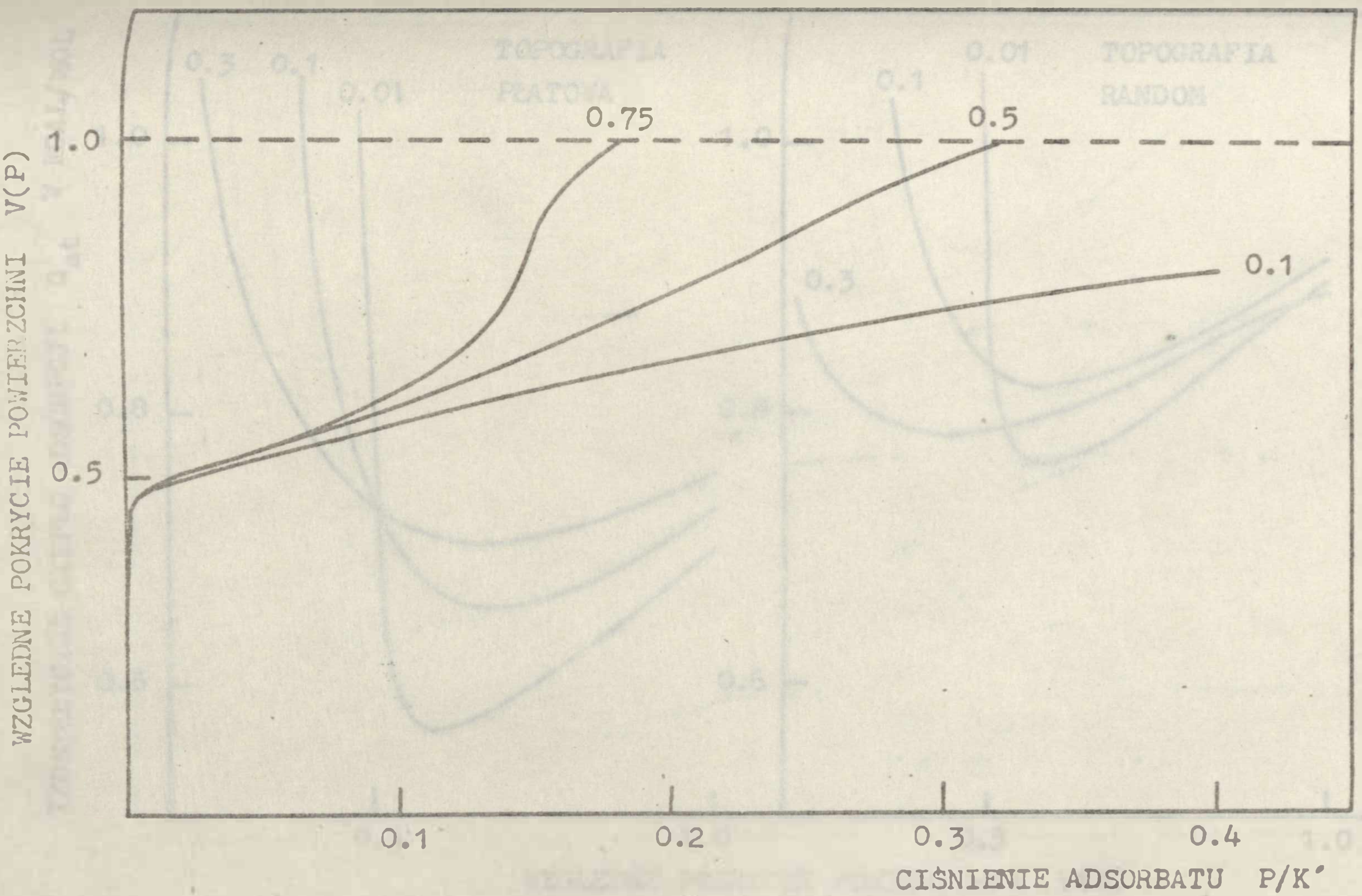
Rys.2 Porównanie teoretycznych globalnych izoterm; $V^P(p)$ /linia ciągła/ i $V^S(p)$ /linia przerywana/ wyliczonych dla r=0.1 i dla trzech wartości parametru T_c/T /zaznaczonych przy odpowiednich krzywych/.



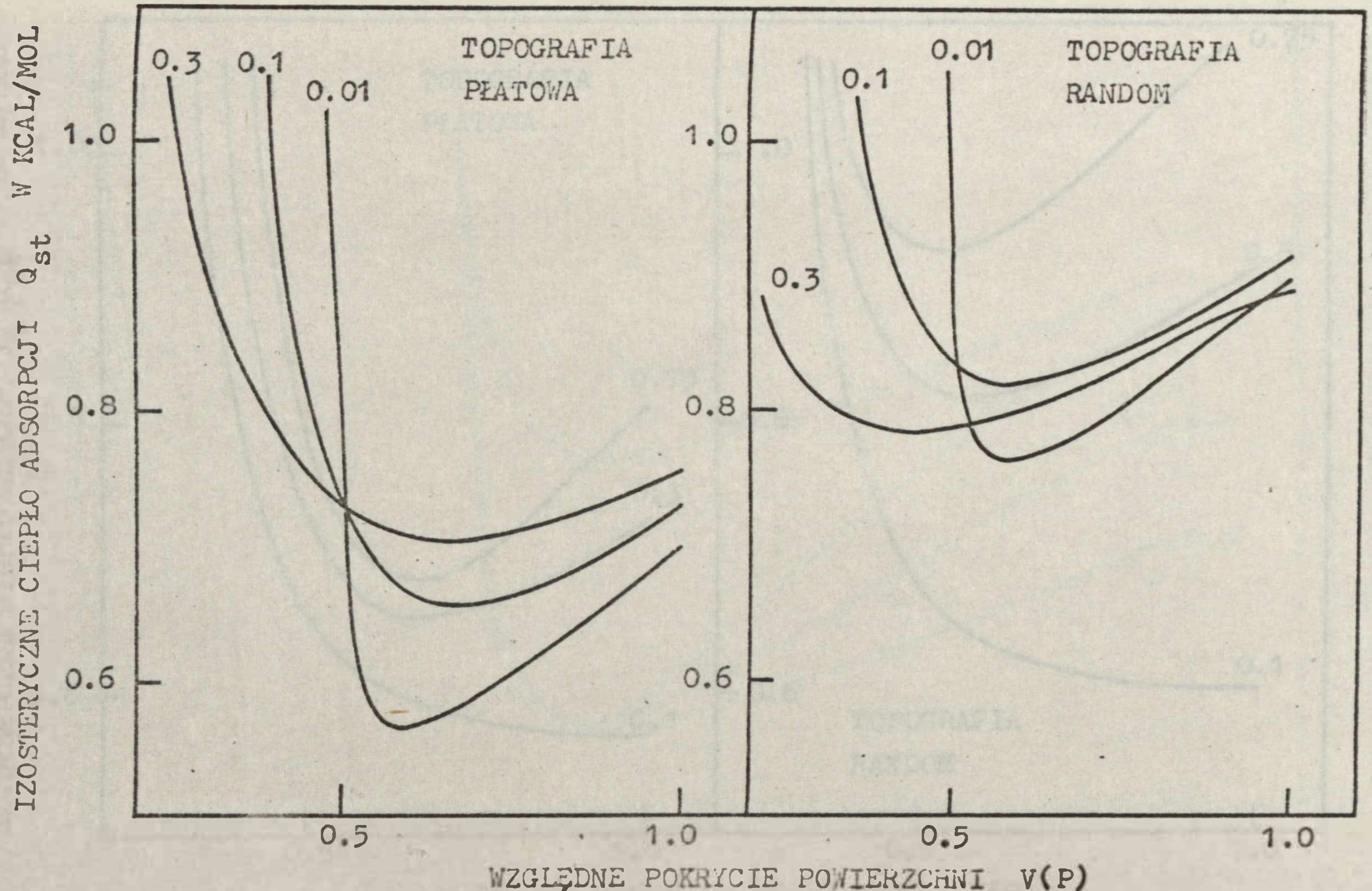
Rys. 3 Teoretyczne, globalne izotermy $V^M(p)$, wyliczone dla $r=0.01$, $T_c/T = 0.5$ i dla trzech różnych wartości parametru D/RT /zaznaczonych przy odpowiednich krzywych/. W przypadku D/RT= ∞ wartości izotermy wyliczono z równania 2.45 .



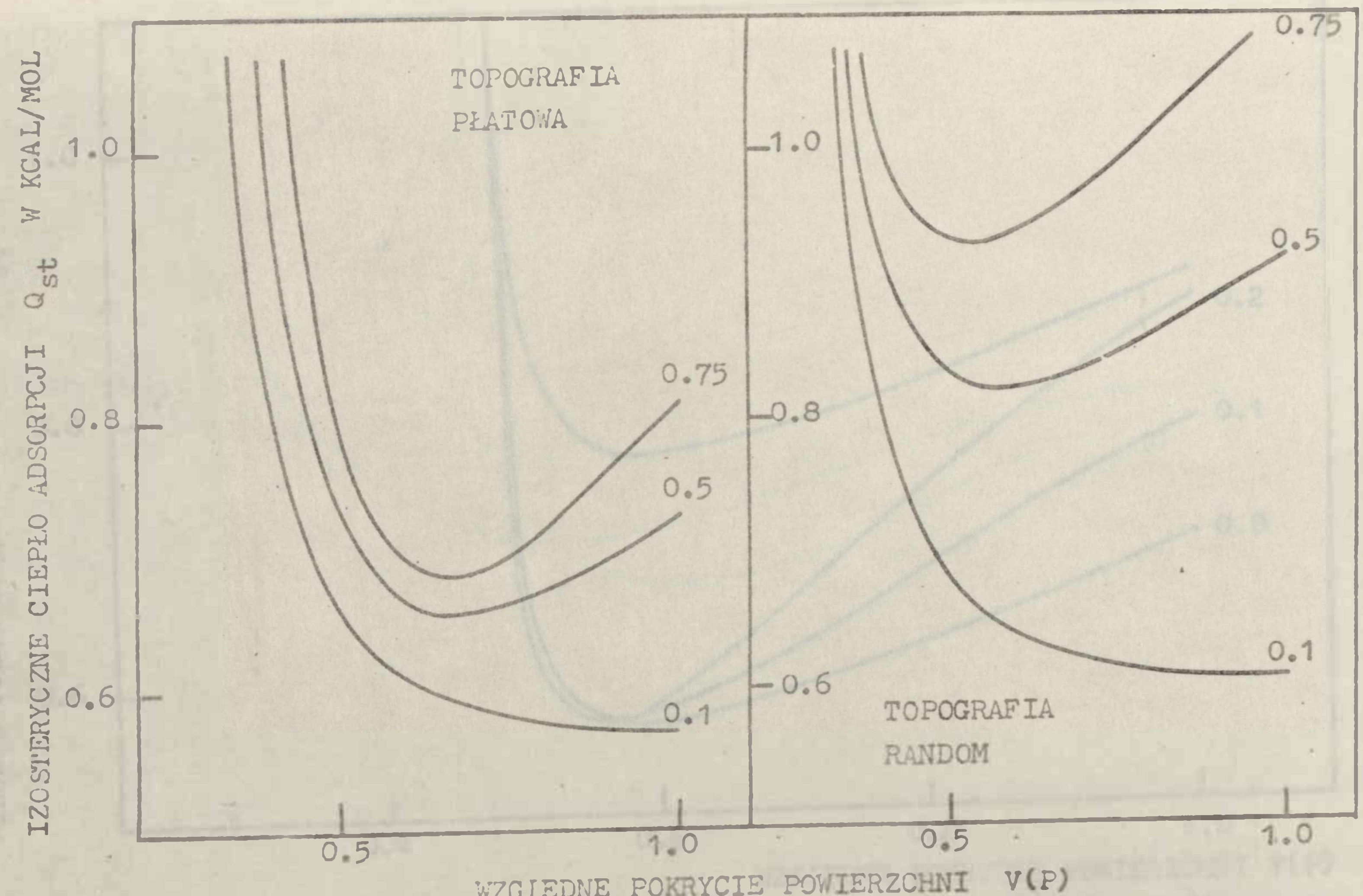
Rys.4 Teoretyczne, globalne izotermy $V^M(p)$, wyliczone dla $D/RT = 0.1$, $T_c/T=0.5$ i dla czterech różnych wartości parametru r /zaznaczonych przy odpowiednich krzywych/.



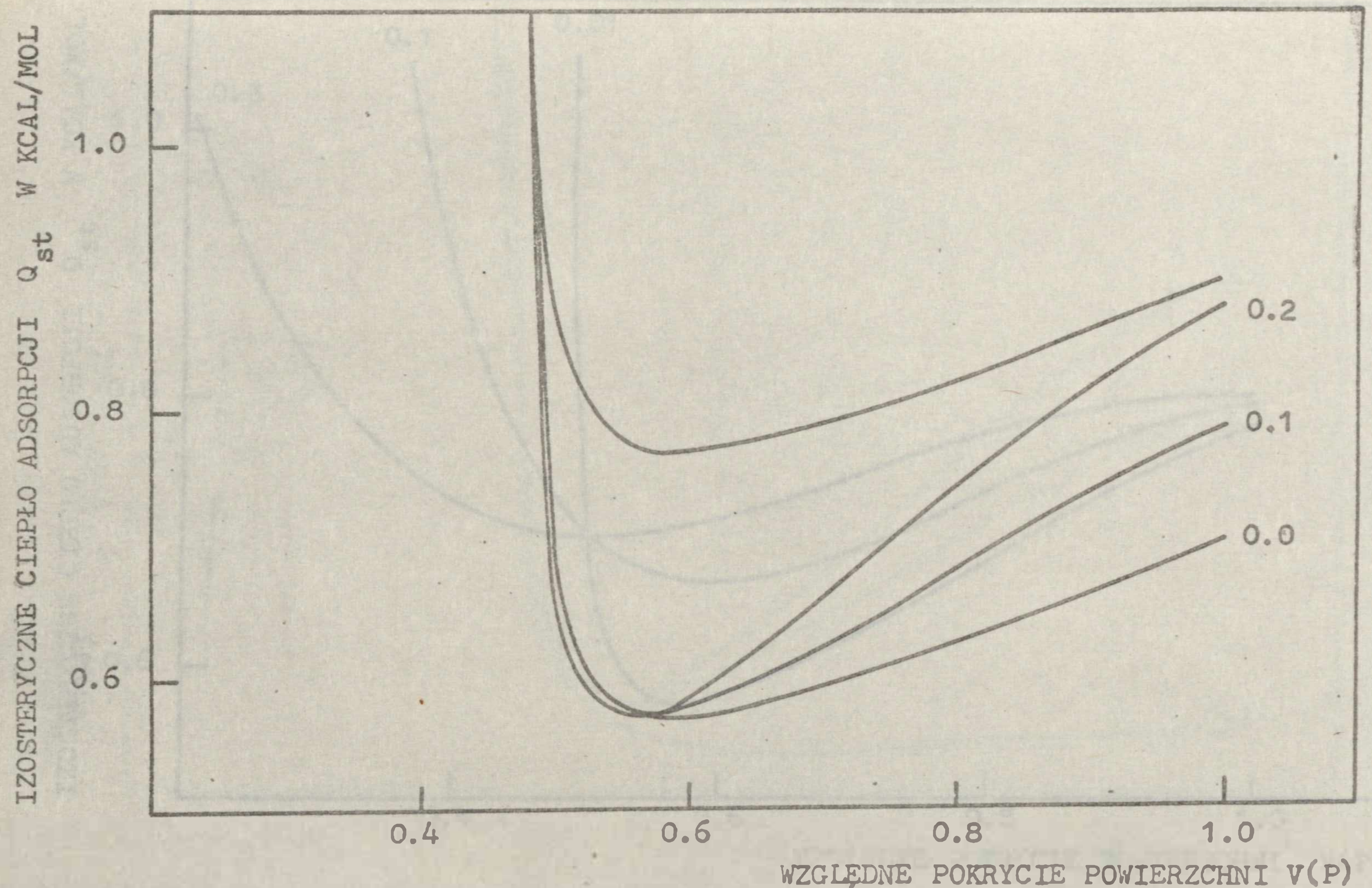
Rys.5 Teoretyczne, globalne izotermy $V^M(p)$, wyliczone dla D/RT=0.1, r=0.01 i dla trzech różnych wartości parametru T_c/T /zaznaczonych przy odpowiednich krzywych/.



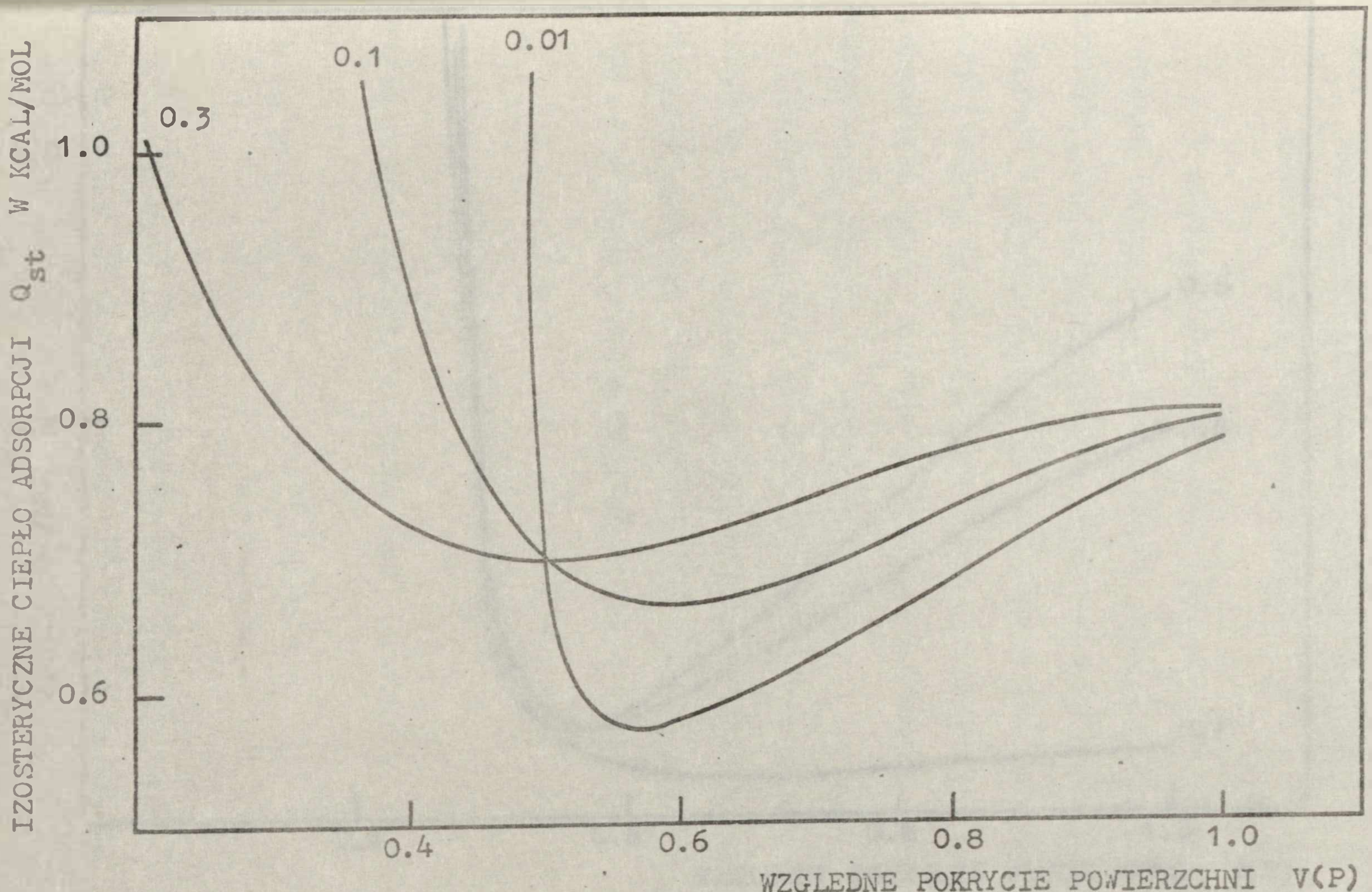
Rys.6 Porównanie teoretycznych, izosterycznych ciepeł adsorpcji dla powierzchni płatowych i typu random. Wszystkie krzywe wyliczono dla T = 100 K , E_o = 0.0 T_c/T = 0.5 i dla trzech różnych wartości parametru niejednorodności r /Zaznaczonych przy odpowiednich krzywych/.



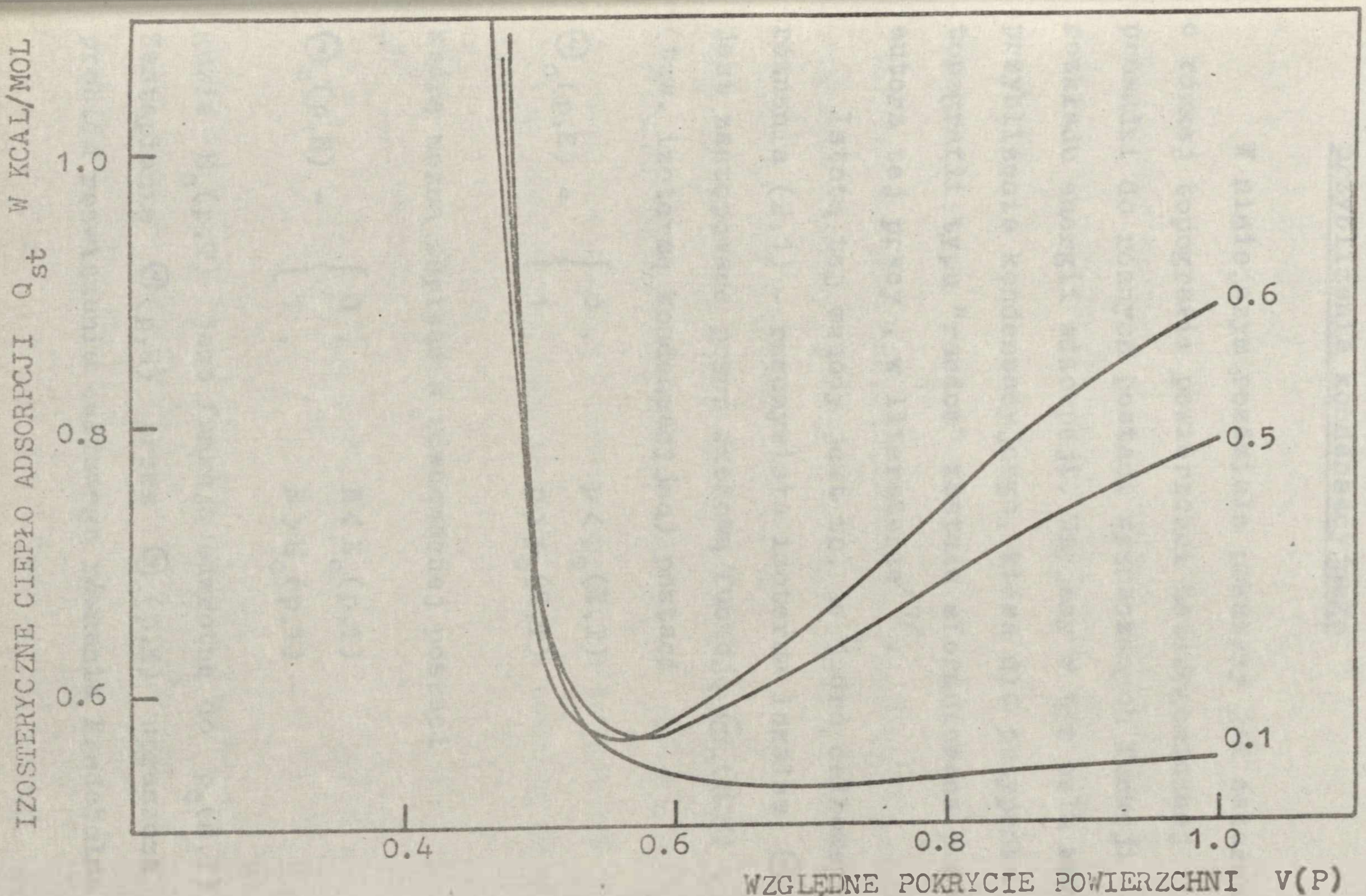
Rys.7 Porównanie teoretycznych, izosterycznych ciepeł adsorpcji dla powierzchni płatowej i typu "random". Wszystkie krzywe wyliczono dla T=100 K, E_o=0.0, r=0.1 i dla trzech różnych wartości parametru T_c/T /zaznaczonych przy odpowiednich krzywych/.



Rys.8 Teoretyczne, izosteryczne ciepła adsorpcji dla powierzchni o pośredniej korelacji położeniowej centrów. Wszystkie krzywe wyliczono dla T = 100 K, E = 0.0 , r = 0.01 , T /T = 0.5, i dla trzech różnych wartości parametru D/RT ./Zaznaczonych przy odpowiednich krzywych/



Rys.9 Teoretyczne, izosteryczne ciepła adsorpcji dla powierzchni o pośredniej korelacji położeniowej centrów. Wszystkie krzywe wyliczono dla T = 100 K $E_o = 0.0$, $T_c/T = 0.5$, $D/RT = 0.1$ i dla trzech różnych wartości parametru niejednorodności r /zaznaczonych przy odpowiednich krzywych/.



Rys.10 Teoretyczne, izosteryczne ciepła adsorpcji dla powierzchni o pośredniej korelacji położeniowej centrów. Wszystkie krzywe wyliczono dla T=100 K, E_o=0.0, r=0.01, D/RT=0.1 i dla trzech różnych wartości parametru T_c/T /zaznaczonych przy odpowiednich krzywych/.

III. WYZNACZANIE ROŻNICZKOWEGO ROZKŁADU ENERGII ADSORPCJI PRZY ZAŁOŻENIU ROŻNEJ TOPOGRAFII POWIERZCHNI HETEROGENICZNEJ

III.1 Ogólne rozważania w oparciu o metodę przybliżenia kondensacyjnego

W niniejszym rozdziale pokażemy jak założenie o różnej topografii powierzchni heterogenicznej prowadzi do różnych postaci wyznaczanych funkcji rozkładu energii adsorpcji. Użyjemy w tym celu metody przybliżenia kondensacyjnego, która dla przypadku topografii typu "random" została sformułowana przez autora tej pracy , w literaturze /1/.

Istotą tej metody jest to, że jądro całkowego równania (2.1) - rzeczywista izoterma lokalna $\Theta(p,E)$ jest zastępowane przez skokową funkcję $\Theta_c(p,E)$, (tzw. izotermę kondensacyjną) postaci

$$\Theta_c(p,E) = \begin{cases} 0 , & p < p_c(E,T) \\ 1 , & p > p_c(E,T) \end{cases} \tag{3.1}$$

którą można zapisać w równoważnej postaci

$$\Theta_c(p,E) = \begin{cases} 0 , & E < E_c(p,T) \\ 1 , & E > E_c(p,T) \end{cases} \tag{3.2}$$

gdzie $E_c(p,T)$ jest funkcją odwrotną do $p_c(E,T)$. Zastąpienie $\Theta(p,E)$ przez $\Theta_c(p,E)$ upraszcza problem rozwiązania całkowego równania Fredcholma I-go

rodzaju (2.1), sprowadzając go do równania

$$V(p) = \int_{E_c(p,T)}^{\infty} X(E)dE \tag{3.3}$$

Rozwiązanie jest następujące[2]

$$X(E) = -\left[\frac{\partial}{\partial E} V(p)\right]_{p=p_c(E)} \tag{3.4}$$

Analityczna postać $p_c(E)$, zależy oczywiście od założonego modelu adsorpcji lokalnej. Wyznaczana jest z warunku[3]

$$\Theta(p,E) = 0.5 \tag{3.5}$$

który to warunek otrzymuje się na bazie prostych rozważań wariacyjnych dla funkcji jednoznacznych o wartościach z przedziału (0,1).

Przyjmując model Fowlera-Guggenheima adsorpcji lokalnej, równania izoterm lokalnych $\Theta^P(p,E)$, $\Theta^R(p,E)$ łącznie z równaniem (3.5) dostarczają nam następujących relacji między ciśnieniem kondensacji p_c a energią adsorpcji E

$$p_c^P(E) = \exp((E-E^o+2RT_c)/-RT) \tag{3.6}$$

$$p_c^R(E) = \exp((E-E^o+4RT_cV^R(p))/-RT) \tag{3.7}$$

korespondujących z płatowym modelem topograficznym oraz modelem typu "random" . Powyżej przez E^o oznaczono wielkość RT ln K.

Wyrażając eksperymentalną funkcję V(p) jako funkcję energii przy pomocy równań (3.6) i (3.7) a następnie różniczkując zgodnie z równaniem (3.4), dostaje się dwie funkcje rozkładu $X_c^P(E)$ i $X_c^R(E)$ korespondujące odpowiednio z płatowym i bezładnym topograficznym rozkładem. W przypadku rozpatrywanego tu przybliżenia Bragga-Williamsa otrzymujemy następujący ogólny związek między tymi funkcjami

$$X_c^R(E^R) = \frac{X_c^P(E^P(E^R))}{1+4RT_c X_c^P(E^P(E^R))} \qquad (3.8)$$

Z powyższej zależności łatwo można wydedukować, że funkcja rozkładu $X_c^R(E)$ otrzymana przy założeniu modelu "random" powierzchni, będzie bardziej spłaszczona w porównaniu do $X_c^P(E)$, pokazując tym samym większą heterogeniczność powierzchni. W granicy $T \rightarrow 0$, przybliżone funkcje rozkładu energii adsorpcji wyliczone w oparciu o równanie (3.4) stają się identyczne z dokładnymi funkcjami rozkładu energii /4,5/. Zatem efektywność metody przybliżenia kondensacyjnego nie może poddawać w wątpliwość podstawowej konkluzji, że brak przestrzennej korelacji miejsc adsorpcyjnych o tej samej energii adsorpcji zmniejsza wpływ niejednorodności powierzchni. Ten wniosek można także wyciągnąć z badań modelowych Sparnaaya /6,7/.

Rozważmy jeszcze relacje odwrotne

$$E^P = -RT\ln p + E^o - 2RT_c \qquad (3.9)$$

$$E^R = -RT\ln p + E^o - 4RT_c V^R(p) \qquad (3.10)$$

Z powyższych równań otrzymujemy

$$E^R = E^P + 2RT_c(1 - 2V(p)) \qquad (3.11)$$

W granicy $V \to 0$, metoda CA (Condensation Approximation) oszacowuje najwyższą wartość energii adsorpcji istniejącą na badanej powierzchni. Równanie (3.11) daje nam następujący związek między maximum energii adsorpcji E^P_{max}, obliczonej przy założeniu płatowego topograficznego rozkładu i maximum energii adsorpcji E^R_{max} obliczonej przy założeniu topografii "random":

$$E^R_{max} = E^P_{max} + 2RT_c \qquad (3.12)$$

Badając granicę $V \to 1$, dochodzimy w sposób analogiczny do następującej relacji między minimalną energią adsorpcji E^R_{min} a E^P_{min}:

$$E^R_{min} = E^P_{min} - 2RT_c \qquad (3.13)$$

Tak więc, w przypadku powierzchni heterogenicznej o bezładnym rozkładzie miejsc adsorpcyjnych, otrzymujemy większy zakres energii adsorpcji istniejących na powierzchni. Innymi słowami, wyznaczona funkcja rozkładu energii $X^R_c(E)$ jest nie tylko spłaszczona w porównaniu z $X^P_c(E)$ ale także rozszerzona o wartość $4RT_c$. Powyższe konkluzje można podsumować następująco:
Założenie rozkładu topograficznego miejsc adsorpcyjnych typu "random" wskazuje na większą dyspersję energii adsorpcji na danej powierzchni heterogenicznej w porównaniu z topografią płatową.
Rezultat ten nie powinien nas dziwić. Wyższe wartości E, będą ogólnie dawać $\Theta(p,E) > V(p)$. W konsekwencji,

przy małych ciśnieniach kiedy adsorpcja przebiega głównie na miejscach wysokoenergetycznych, adsorpcja na powierzchniach z topografią "random" jest mniejsza niż na powierzchni z topografią płatową (przy tej samej globalnej funkcji rozkładu $X(E)$). Wyższe ciśnienia adsorbatu będą dawać efekt przeciwny.
Jest to dobrze znany fakt, że globalna heterogeniczność powierzchni podwyższa adsorpcję w obszarze małych ciśnień i obniża ją w obszarze wysokich ciśnień adsorbatu. Możemy zatem powiedzieć, że przypadkowość w rozkładzie miejsc adsorpcyjnych na powierzchni niweluje w pewnym stopniu wpływ globalnej niejednorodności. Do otrzymania tej samej krzywizny izotermy całkowitej adsorpcji $V(p)$ musimy w przypadku powierzchni z topografią "random" przyjąć istnienie większej globalnej niejednorodności. Innymi słowami, przy tej samej krzywiźnie izotermy globalnej, każda metoda będzie dawać większą globalną heterogeniczność powierzchni przy założeniu rozkładu "random" miejsc adsorpcyjnych.
Metoda CA wykazuje kilka zasadniczo różnych cech w zastosowaniu do przypadku płatowego i "random" topograficznego rozkładu. Zależność (3.9) można zapisać w następującej bardziej ogólnej postaci:

$$E^{p} = - RT\ln p + \text{const.} , \tag{3.14}$$

gdzie stała zależy od modelu adsorpcji lokalnej i wpływa jedynie na przesunięcie $X_c(E)$ względem

energetycznej skali gdy przechodzimy od jednej do drugiej izotermy lokalnej. Podobnie zależność (3.10) można zapisać w bardziej ogólnej postaci:

$$E^R = - RT\ln p + f(V(p(E^R))) \qquad (3.15)$$

w której funkcja $f(V(p))$ zależy od izotermy lokalnej i wywołuje zmiany w kształcie kondensacyjnego rozkładu, przy przejściu od jednej do innej izotermy lokalnej.
W przypadku idealnej fazy zaadsorbowanej, kiedy nie istnieją oddziaływania między zaadsorbowanymi molekułami topografia powierzchni nie wpływa na dane adsorpcyjne. Tak jest na przykład, gdy użyjemy izotermy lokalnej Langmuira, do której redukuje się równanie Fowlera-Guggenheima w granicy $T_c \rightarrow 0$. Wówczas $X_c^P(E)$ i $X_c^R(E)$ powinny redukować się do tej samej funkcji rozkładu energii adsorpcji. Równania (3.8) i (3.11) pokazują, że tak w istocie jest.

W celu ilustracji obliczyliśmy funkcje rozkładu energii $X_c^P(E)$ i $X_c^R(E)$ używając dwóch popularnych równań empirycznych opisujących adsorpcję globalną: równania Dubinina-Raduszkiewicza (DR) /porównaj rów.2.7/

$$V_{DR}(p) = \exp(-B(RT\ln(p/p_m))^2) , \qquad (3.16)$$

i izotermy Freundlicha (F) /porównaj rów.2.10/

$$V_F(p) = Ap^c \qquad (3.17)$$

gdzie B, p_m, A i c są parametrami charakteryzującymi dany układ adsorpcyjny.
Przyjmując płatowy rozkład topograficzny otrzymujemy

następujące wyrażenia na funkcje rozkładu energii adsorpcji:

$$X^P_{DR}(E) = 2B(E-E_o^{DR})\exp(-B(E-E_o^{DR})^2) \qquad (3.18)$$

$$X^P_F(E) = (c/RT)\exp(-c/RT)\exp(E-E_o^F) \qquad (3.19)$$

gdzie

$$E_o^{DR} = E^o - 2RT_c - RT\ln(p_m) \qquad (3.20)$$

$$E_o^F = E^o - 2RT_c + RT\ln(A^{1/c}) \qquad (3.21)$$

Funkcje rozkładu $X^R_{DR}(E)$ i $X^R_F(E)$ mogą być łatwo wyznaczone z równania (3.8).
Jako typowy, rzeczywisty układ adsorpcyjny, do którego stosuje się równanie DR, wybraliśmy układ azot-grafit w T=78 K, zbadany przez Kiseleva i Isirikyana[8]. Parametry DR dla tego układu zostały opublikowane[9] i wynoszą: $B=6.93\cdot10^{-6}$ $cal^{-2}mol^2$, $p_m=1.59$ Tor. Wartość $K=1.53\cdot10^8$ Tor została obliczona w oparciu o wzór Hobsona[2]. Dla dwuwymiarowej temperatury krytycznej użyto wartości $T_c=63$ K, otrzymaną przy założeniu, że zaadsorbowana warstwa molekuł azotu zachowuje się jak dwuwymiarowy gaz Van der Waalsa. Naturalnie, ostatnie założenie jest zasadniczo kontrowersyjne w odniesieniu do modelu Fowlera-Guggenheima i dlatego akceptacja przez nas tej wartości ma tylko i wyłącznie charakter ilustracyjny. Chcemy jedynie posłużyć się bardziej realistyczną wartością T_c.
Używając tych parametrów wyznaczyliśmy $X^P_{DR}(E)$ i $X^R_{DR}(E)$

korzystając z równań (3.8), (3.17). Porównania tych krzywych można dokonać na rysunku 3.1 . Z porównania tego możemy wyciągnąć wniosek, że topografia powierzchni jest bardzo ważnym czynnikiem determinującym własności adsorpcyjne powierzchni heterogenicznej.

Rozważmy obecnie równanie Freundlicha. Jako typowy układ adsorpcyjny opisywany tą izotermą, wybraliśmy układ argon-jodek cezu w T=78 K[10]. Parametry dla tego układu zostały również opublikowane[11] i wynoszą: A=0.152 , c=0.623 . Wartość K obliczona według formuły Hobsona wynosi dla argonu 2.6 10^8 Tor. Dwuwymiarowa temperatura krytyczna dla argonu, została ustalona w ten sam sposób jak poprzednio T_c=75.4 K . Używając powyższych parametrów wyznaczyliśmy $X_F^P(E)$ i $X_F^R(E)$. Wykresy tych funkcji rozkładu pokazane są na rysunku 3.2 . Na podstawie tego rysunku, ponownie musimy dojść do wniosku o dużym znaczeniu topografii powierzchni. Zaskakujący więc jest fakt, że tak ważny z punktu widzenia fizycznego czynnik nie był uważnie studiowany w przeszłości.

III.2 Wyznaczanie różniczkowego rozkładu energii adsorpcji przy zastosowaniu asymptotycznie słusznego przybliżenia kondensacyjnego

Rozwiązanie równania całkowego (2.1) ze względu na funkcję rozkładu X(E) przy założonej izotermie adsorpcji globalnej V(p) jest także

proste gdy izotermę lokalną $\Theta(p,E)$ zastąpimy tzw. izotermą "asymptotycznie słuszną" $\Theta_a(p,E)$,

$$\Theta_a(p,E) = \begin{cases} (p/K)\exp(E/RT) & p < p_c(E,T) \\ 1 & p > p_c(E,T) \end{cases} \tag{3.22}$$

a więc kombinacją izotermy Henriego i funkcji skokowej. Parametr p_c jest jak poprzednio ciśnieniem przy którym zachodzi objętościowa kondensacja, pokrywająca całkowicie monowarstwą rozpatrywane miejsca adsorpcyjne. Nazwa "asymptotycznie słuszna izoterma" wzięła się stąd, że spełnia ona asymptotyczne warunki:

$$\begin{aligned} &\lim_{p\to\infty} \Theta_a(p,E) = 1 \\ &\lim_{p\to 0} \Theta_a(p,E) = (p/K)\exp(E/RT). \end{aligned} \tag{3.23}$$

Zastępując $\Theta(p,E)$ przez $\Theta_a(p,E)$, równanie całkowe dla globalnej izotermy adsorpcji przekształci się do postaci:

$$V(p) = \int_0^{E_c} X(E)(p/K)\exp(E/RT)dE + \int_{E_c}^{\infty} X(E)dE \tag{3.24}$$

Rozwiązaniem tego równania jest funkcja [12]

$$X_a(E) = -\left(\frac{\partial V(p)}{\partial E}\right)_{p=p_c(E)} - RT\left(\frac{\partial^2 V(p)}{\partial E^2}\right)_{p=p_c(E)} \tag{3.25}$$

gdzie związek między ciśnieniem a energią dany jest jak poprzednio tj. równaniami (3.6) i (3.7) odpowiednio dla modelu powierzchni płatowej i "random".

Równanie (3.25) można również zapisać w bardziej

ogólnej postaci, korzystając ze wzoru (3.4) na rozkład energii adsorpcji w zwykłym przybliżeniu kondensacyjnym, mianowicie

$$X_a^{(i)}(E^{(i)}) = X_c^{(i)}(E^{(i)}) + RT\left(\frac{X_c^{(i)}(E^{(i)})}{E^{(i)}}\right) \qquad (3.26)$$

gdzie indeks $i = P \vee R$, odnosi się odpowiednio do powierzchni płatowej i "random".

Dla topografii typu "random" otrzymuje się,

$$\frac{\partial X_c^R}{\partial E^R} = \frac{(\partial X_c^P/\partial E^P)(\partial E^P/\partial E^R)}{(1+4RT_c X_c^P(E^P))^2} \qquad (3.27)$$

Z równania (3.6) i (3.7) otrzymujemy dalej,

$$\frac{\partial E^P}{\partial E^R} = \frac{1}{1+4RT_c X_c^P(E^P)} \qquad (3.28)$$

Ostatecznie więc,

$$X_a^R(E^R) = \frac{X_c^P(E^P)}{1+4RT_c X_c^P(E^P)} + \frac{RT(\partial X_c^P/\partial E^P)}{(1+4RT_c X_c^P(E^P))^3} = \qquad (3.29)$$

$$= X_c^R(E^R) + (X_a^P(E^P(E^R)) - X_c^P(E^P(E^R)))\left(\frac{X_c^R(E^R)}{X_c^P(E^P(E^R))}\right)^3$$

Bazując na wynikach poprzedniego podrozdziału (równania (3.18), (3.19)) tj. na wyliczonych funkcjach rozkładu energii adsorpcji w przybliżeniu kondensacyjnym dla układów opisywanych izotermą globalną (DR) i (F), przy założonych różnych modelach topograficznych powierzchni, wyznaczymy funkcje rozkładu energii adsorpcji w przybliżeniu kondensacyjnym asymptotycznie

słusznym. I tak, dla modelu płatowego powierzchni otrzymujemy

$$X_a^P(E) = 2BRT(1-2B(E-E_o^{DR})^2)\exp(-B(E-E_o^{DR})^2) + 2B(E-E_o^{DR})\cdot$$

$$\cdot\exp(-B(E-E_o^{DR})^2) \qquad (DR) \qquad (3.30)$$

$$X_a^P(E) = (1-c)(c/RT)\exp((-c/RT)(E-E_o^F)) \qquad (F) \qquad (3.31)$$

Funkcje rozkładu $X_a^R(E)$ dla modelu powierzchni typu "random" mogą być wyznaczone przy użyciu równania (3.29).

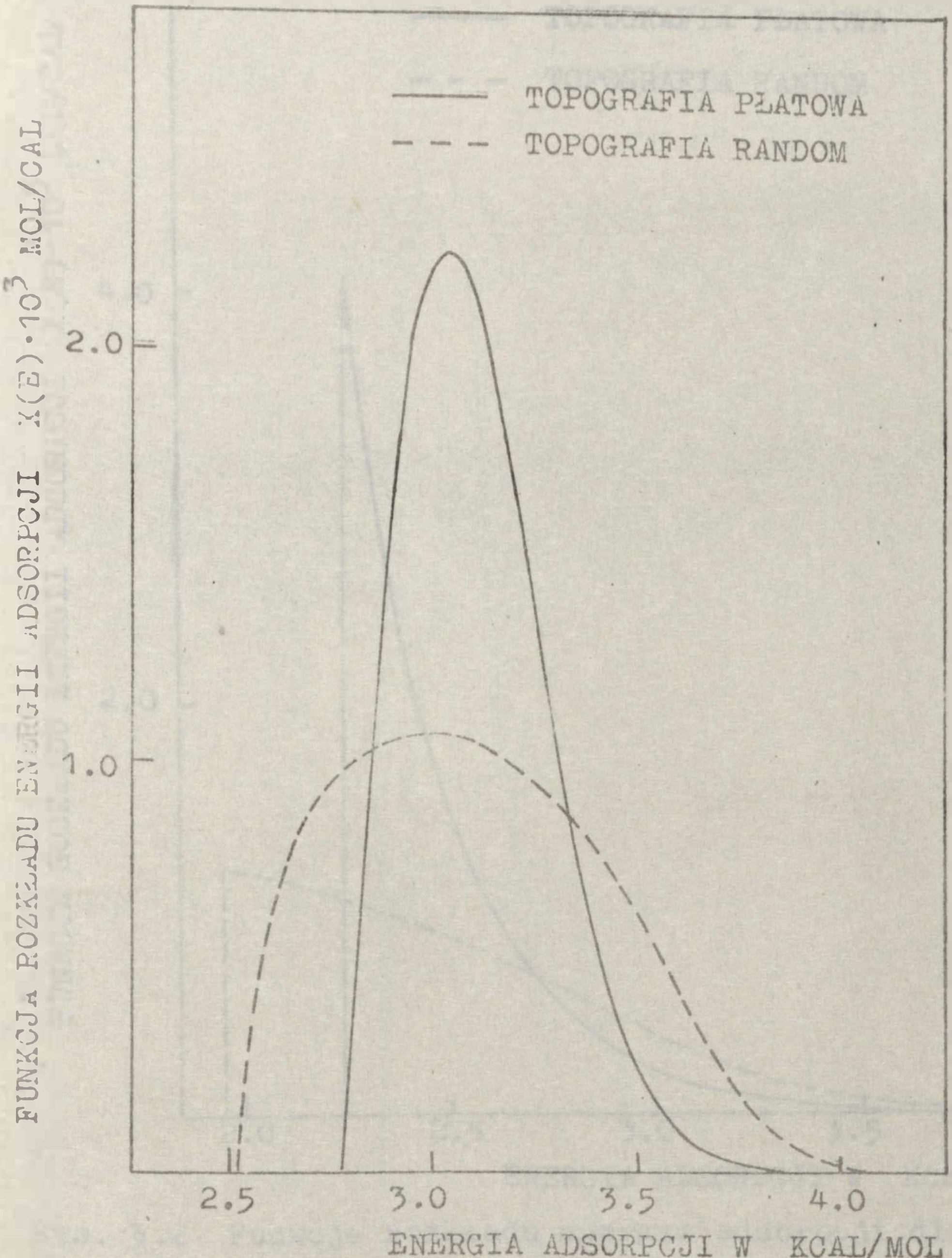
Analizując równanie (3.26) można zaobserwować, że dla $X_c(E) > 0$ funkcja $X_a(E) > X_c(E)$, natomiast dla $X_c(E) < 0$ zachodzi relacja odwrotna tj. $X_a(E) < X_c(E)$. Należy również zauważyć, że $X_a(E)$ jest funkcją znormalizowaną do jedności jeśli korzysta się ze znormalizowanej postaci funkcji $X_c(E)$ i spełniony jest następujący warunek:

$$\int_{E_o}^{\infty} \frac{\partial X_c(E)}{\partial E} dE = - X_c(E_o) = 0 \, . \qquad (3.32)$$

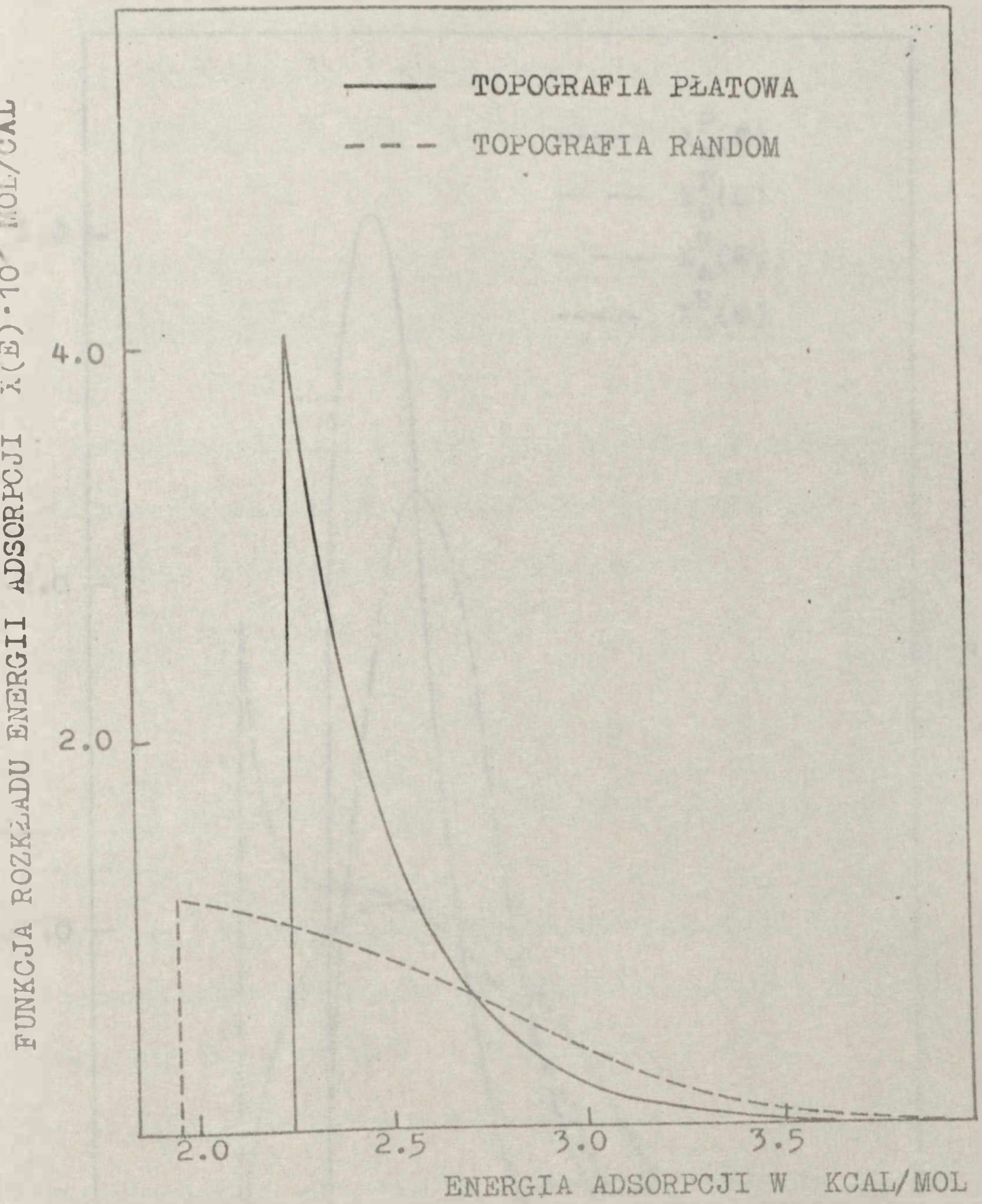
Wyniki obliczeń numerycznych ilustrujące wpływ założonego modelu powierzchni heterogenicznej na rozkład energii adsorpcji w przybliżeniu asymptotycznie słusznym, są przedstawione na rysunku 3.3 .
Funkcje rozkładu $X_a^P(E)$ i $X_a^R(E)$ obliczono na podstawie równań (3.30) i (3.29) , przyjmując parametry układu (DR) azot-grafit w T=78 K. Zgodnie z przewidywaniami otrzymuje się większą dyspersję wartości energii adsorpcji dla

powierzchni typu "random" w porównaniu z powierzchnią płatową, przy założeniu w obu przypadkach tej samej izotermy globalnej (DR) .W ten sposób uzyskano potwierdzenie wyników otrzymanych w poprzednim rozdziale. W przypadku funkcji rozkładu $X_a^R(E)$, w obszarze najmniejszych wartości energii adsorpcji pojawia się niesymetryczny pik czego nie obserwuje się w zwykłym przybliżeniu kondensacyjnym. Podobny kształt funkcji rozkładu otrzymali Drain i Morrison/13/ z kalorymetrycznych danych eksperymentalnych dla układów argon-rutyl w T=85 K i tlen-rutyl w T=100 K.

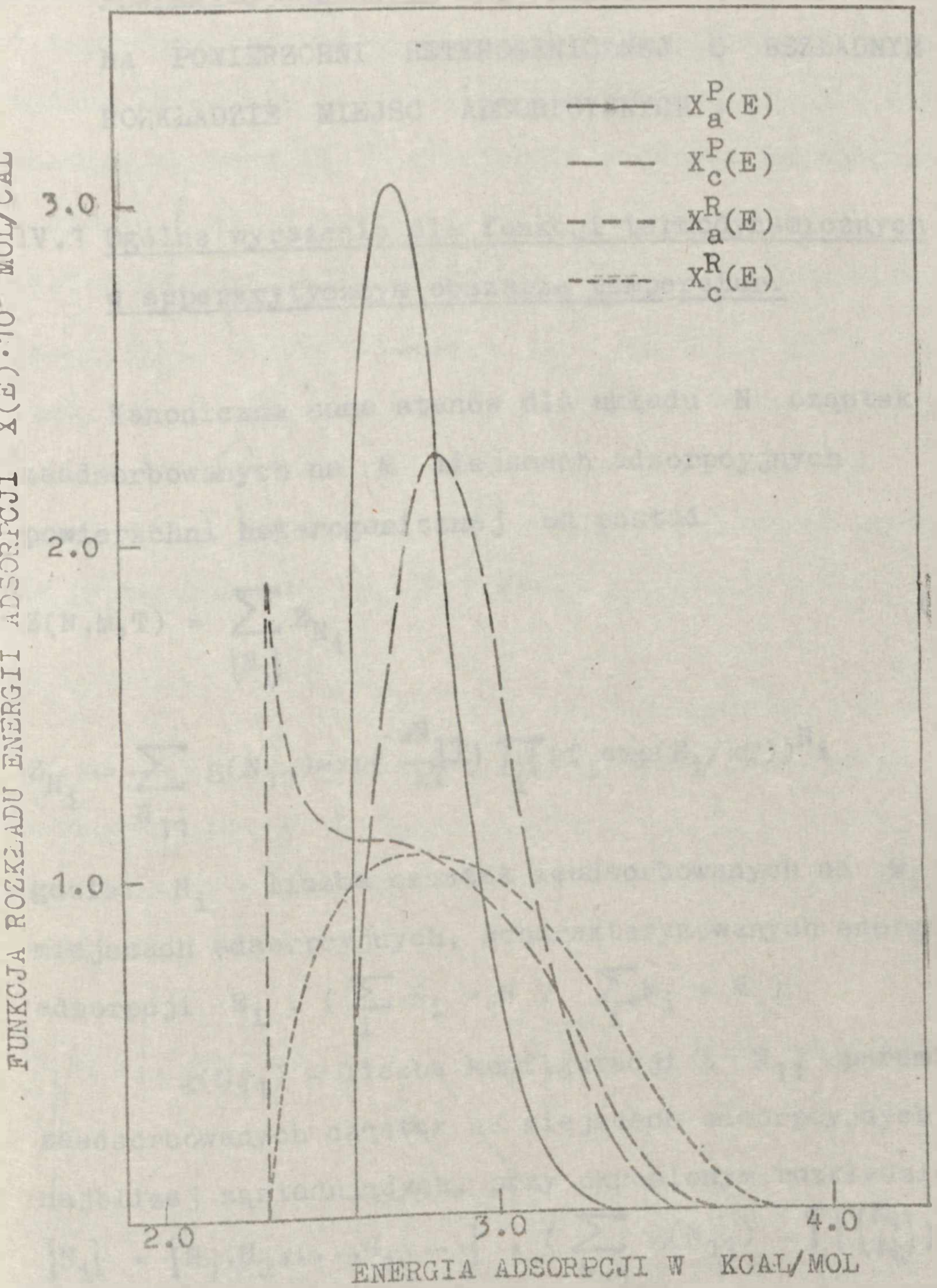
Na rysunku 3.3 wykreślono dla porównania z krzywymi $X_a(E)$, funkcje rozkładu energii adsorpcji $X_{DR}^P(E)$ i $X_{DR}^R(E)$ uzyskane na bazie zwykłego przybliżenia kondensacyjnego.



Rys. 3.1 Funkcje rozkładu energii adsorpcji dla układu azot - grafit w 78 K opisanego równaniem DR przy założeniu topografii płatowej i "random" powierzchni heterogenicznej.



Rys. 3.2 Funkcje rozkładu energii adsorpcji dla układu argon - jodek cezu w 78 K opisanego równaniem Freundlicha przy założeniu topografii płatowej i "random" powierzchni heterogenicznej.



Rys. 3.3 Funkcje rozkładu energii adsorpcji dla układu azot - grafit w 78 K opisanego równaniem DR przy założeniu topografii płatowej i "random" powierzchni heterogenicznej.

IV. ZASTOSOWANIE PRZYBLIŻENIA QUASI-CHEMICZNEGO FOWLERA-GUGGENHEIMA DO BADANIA ADSORPCJI NA POWIERZCHNI HETEROGENICZNEJ O BEZŁADNYM ROZKŁADZIE MIEJSC ADSORPCYJNYCH.

IV.1 Ogólne wyrażenia dla funkcji termodynamicznych w superkrytycznym obszarze temperatur.

Kanoniczna suma stanów dla układu N cząstek zaadsorbowanych na M miejscach adsorpcyjnych powierzchni heterogenicznej ma postać

$$Z(N,M,T) = \sum_{\{N_i\}} Z_{N_i} \tag{4.1}$$

$$Z_{N_i} = \sum_{N_{11}} g(N_{11}) \exp\left(\frac{-wN_{11}}{kT}\right) \prod_i \left(f_i \exp(E_i/kT)\right)^{N_i}$$

gdzie: N_i - liczba cząstek zaadsorbowanych na M_i miejscach adsorpcyjnych, scharakteryzowanych energią adsorpcji E_i, $\left(\sum_i N_i = N, \ \sum_i M_i = M\right)$

$g(N_{11})$ - liczba konfiguracji z N_{11} parami zaadsorbowanych cząstek na miejscach adsorpcyjnych najbliżej sąsiadujących, przy określonym rozkładzie $\{N_i\} = \{N_1, N_2, \ldots, N_i, \ldots\}$, $\left(\sum_{N_{11}} g(N_{11}) = \prod_i \binom{M_i}{N_i}\right)$

f_i - molekularna funkcja rozdziału cząstki zaadsorbowanej na miejscu określonym energią adsorpcji E_i. Do obliczenia $g(N_{11})$ potrzebna jest dokładna informacja o sposobie rozmieszczenia centrów

adsorpcyjnych na powierzchni adsorbentu.
Hill[1], rozważając powierzchnię heterogeniczną o bezładnym rozkładzie miejsc adsorpcyjnych, otrzymał ogólne wyrażenia na globalną izotermę adsorpcji V(p), energię wewnętrzną $\overline{E}$ i energię swobodną Helmholtza A.
Rozważania Hilla można streścić następująco:
Liczba konfiguracji $B_{N_i} = \prod_i M_i!/(N_i!(M_i-N_i)!)$ stanowi pewną część liczby sposobów $B_N = M!/(N!(M-N)!)$, rozkładu N cząstek na M miejscach. Ponieważ rozkład miejsc o różnej energii adsorpcji jest zupełnie przypadkowy, to liczbę B_{N_i} konfiguracji można uważać za próbę losową z B_n. Wówczas

$$g(N_{11})/G(N_{11}) = B_N/B_{N_i} \qquad (4.2)$$

gdzie $G(N_{11})$ jest liczbą konfiguracji dla danej wartości parametru N_{11}.
Korzystając z powyższej zależności $g(N_{11})$ od $G(N_{11})$ można zapisać, że

$$\sum_{N_{11}} g(N_{11})\exp(-wN_{11}/kT) = \frac{B_{N_i}}{B_N}\sum_{N_{11}} G(N_{11})\exp(-wN_{11}/kT) \qquad (4.3)$$

Suma po prawej stronie jest taka sama jak dla powierzchni homogenicznej tj. zależy od parametrów N, M, T, a nie zależy od sposobu podziału N na N_i.
Zastąpienie tej sumy jej maksymalnym członem w punkcie N_{11}^* w przybliżeniu quasi-chemicznym, prowadzi do następującego równania

$$Z_{N_i} = G(N_{11}^{*})\exp(-wN_{11}^{*}/kT)\,\frac{B_{N_i}}{B_N}\prod_i (f_i\exp(E_i/kT))^{N_i} =$$

$$= \exp(-w\mathcal{X}/kT)\prod_i \binom{M_i}{N_i}(f_i\exp(E_i/kT))^{N_i} \qquad (4.4)$$

gdzie

$$\mathcal{X} = \tfrac{1}{2}Mc\left[V+(kT/w)\left(V\ln\left(\frac{(F-1+2V)(1-V)}{(F+1+2V)V}\right)+\ln\left(\frac{F+1-2V}{(F+1)(1-V)}\right)\right)\right],$$

$$F = (1-4(1-\exp(-w/kT))(1-V)V)^{1/2}\,. \qquad (4.5)$$

Dla znalezienia rozkładu N_i cząstek pomiędzy M_i miejsc adsorpcyjnych, dającego maksymalny człon Z_{N_i}, którym następnie zastępuje się kanoniczną sumę stanów $Z(N,M,T)$, Hill zastosował metodę nieoznaczonych czynników Lagrange'a, "maksymalizując" $\ln Z_{N_i}$ względem N_i przy ustalonym N. Otrzymał w ten sposób wyrażenie określające liczbę molekuł N_i zaadsorbowanych na M_i miejscach adsorpcyjnych

$$N_i = \frac{M_i}{1+\exp(a-E_i/kT)/f_i} \qquad (4.6)$$

gdzie (a) jest czynnikiem nieoznaczonym.
Podstawiając równanie (4.6) do równania (4.4) otrzymuje się (4.7)

$$\ln Z(N,M,T) = aN-(w\mathcal{X}/kT)+\sum_i M_i\ln(1+f_i\exp(E_i/kT-a))$$

Różniczkowanie $(\partial \ln Z/\partial N)_{M,T}$ daje potencjał chemiczny

składnika w fazie adsorpcyjnej μ_a

$$-\mu_a/kT = a - cw/2kT - \frac{c}{2}\ln\left(\frac{(F-1+2V)(1-V)}{(F+1-2V)V}\right) \quad (4.8)$$

W stanie równowagi $\mu_a = \mu_g$ (μ_g - potencjał chemiczny gazowego adsorbatu). Zakładając idealność fazy objętościowej, mamy

$$-\mu_a/kT = \ln\left(\frac{(2\pi mkT)^{3/2}}{h^3} kTf_g\right) - \ln p = \ln(Kf_a/p) \quad (4.9)$$

gdzie p oznacza ciśnienie równowagowe adsorbatu zaś K jest stałą Langmuira.

Z równań (4.6), (4.7) i (4.9) otrzymuje się wyrażenie na izotermę „lokalną" $\Theta_i = N_i/M_i$, dającą się zapisać w postaci równania typu Langmuira

$$\Theta_i(p,T,E_i) = (1 + K^{*}\exp(-E_i/kT)/p)^{-1} \quad (4.10)$$

gdzie

$$K^{*} = K\cdot\left(\frac{\exp(w/kT)(F-1+2V)(1-V)}{(F+1-2V)V}\right)^{c/2} \quad (4.11)$$

Przy założeniu ciągłej zmiany wartości energii adsorpcji na powierzchni ciała stałego, wielkości termodynamiczne wyrażą się w formie całkowej przez następujące równania:

$$V = \int_{\Delta} X(E)\Theta(E)dE \quad (4.12)$$

dla izotermy globalnej V,

$$A = MkT\left[\int_{\Delta} X(E)\ln(1-\Theta)dE - aV\right] + w\overline{\pi} \qquad (4.13)$$

dla energii swobodnej Helmholtza A,

$$\overline{E} = MkT\int_{\Delta} X(E)\left(T\frac{d\ln f_a}{dT} - \frac{E}{kT}\right)\Theta dE + w\overline{\pi} \qquad (4.14)$$

dla energii wewnętrznej $\overline{E}$.

Dla tak zdefiniowanych tu funkcji termodynamicznych, pojemność cieplna warstwy zaadsorbowanej C_v, będzie mieć postać

$$C_v = MkT\left[\int_{\Delta} X(E)\left(T\frac{d\ln f_a}{dT} - \frac{E}{kT}\right)\left(\frac{d\Theta}{dT}\right)_V dE + \int_{\Delta} X(E)\left(2\left(\frac{d\ln f_a}{dT}\right) + T\left(\frac{d^2\ln f_a}{dT^2}\right)\right)\Theta dE\right] + w\left(\frac{d\overline{\pi}}{dT}\right)_V \qquad (4.15)$$

gdzie

$$\overline{\pi} = 0.5cN\left(1 - \frac{2V(1-V)}{1+F}\right) \qquad (4.16)$$

$$\left(\frac{d\overline{\pi}}{dT}\right)_V = \frac{2Ncw(1-V)^2\exp(-w/kT)}{kT^2F(F+1)^2} \qquad (4.17)$$

Z równania (4.6) mamy

$$\left(\frac{d\Theta}{dT}\right)_V = -\Theta(1-\Theta)\left(\frac{E}{kT} + \left(\frac{da}{dT}\right)_V - \left(\frac{d\ln f_a}{dT}\right)\right) \qquad (4.18)$$

Zależność (a) od V i T otrzymuje się z równań (4.6) i (4.12). Różniczkowanie równania (4.12) względem T, przy stałym globalnym pokryciu V,

prowadzi do:

$$\int_{\Delta} X(E)\left(\frac{\partial \Theta(a,T,E)}{\partial T}\right)_V dE = 0 \qquad (4.19)$$

stąd, uwzględniając równanie (4.18) otrzymuje się

$$\left(\frac{\partial a}{\partial T}\right)_V = \frac{\int_{\Delta} X(E)\left(\frac{\partial \ln f_a}{\partial T} - \frac{E}{kT^2}\right)\Theta(1-\Theta)dE}{\int_{\Delta} X(E)\Theta(1-\Theta)dE} \qquad (4.20)$$

Aby wyprowadzić ogólne wyrażenie na globalne ciepło izosteryczne Q_{st} należy przede wszystkim uwzględnić fakt, że izoterma lokalna $\Theta(E)$ jest funkcją parametrów p i T także przez wielkość globalnego pokrycia V(p,T), od której zależy czynnik nieoznaczony (a). Słuszne są zatem równości:

$$\left(\frac{\partial \Theta}{\partial T}\right)_p = \left(\frac{\partial \Theta}{\partial V}\right)_{p,T}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p + \left(\frac{\partial \Theta}{\partial T}\right)_{p,V} \qquad (4.21)$$

$$\left(\frac{\partial \Theta}{\partial \ln p}\right)_T = \left(\frac{\partial \Theta}{\partial V}\right)_{T,p}\left(\frac{\partial V}{\partial \ln p}\right)_T + \left(\frac{\partial \Theta}{\partial \ln p}\right)_{T,V} \qquad (4.22)$$

oraz

$$dV = \left(\frac{\partial V}{\partial \ln p}\right)_T d\ln p + \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p dT \qquad (4.23)$$

Na podstawie ostatniego równania mamy

$$Q_{st} = -kT^2\frac{(\partial V/\partial T)_p}{(\partial V/\partial \ln p)_T} \qquad (4.24)$$

Korzystając teraz z równań: (4.12), (4.21) i (4.22) otrzymuje się

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = \frac{\int_{\Delta} X(E)\left(\frac{\partial \Theta}{\partial T}\right)_{p,V} dE}{1 - \int_{\Delta} X(E)\left(\frac{\partial \Theta}{\partial V}\right)_{p,T} dE} \tag{4.25}$$

$$\left(\frac{\partial V}{\partial \ln p}\right)_T = \frac{\int_{\Delta} X(E)\left(\frac{\partial \Theta}{\partial \ln p}\right)_{T,V} dE}{1 - \int_{\Delta} X(E)\left(\frac{\partial \Theta}{\partial V}\right)_{p,T} dE} \tag{4.26}$$

i ostatecznie

$$Q_{st} = -kT^2 \frac{\int_{\Delta} X(E)\left(\frac{\partial \Theta}{\partial T}\right)_{p,V} dE}{\int_{\Delta} X(E)\left(\frac{\partial \Theta}{\partial \ln p}\right)_{T,V} dE} \tag{4.27}$$

gdzie

$$\left(\frac{\partial \Theta}{\partial T}\right)_{p,V} = -\Theta(1-\Theta)\left[\frac{\partial \ln K}{\partial T} + \frac{E}{kT^2} - \frac{cw(F-1+2V)}{2kT^2F}\right] \tag{4.28}$$

$$\left(\frac{\partial \Theta}{\partial \ln p}\right)_{T,V} = \Theta(1-\Theta) \tag{4.29}$$

Ostatnie dwa wyrażenia zostały znalezione przy użyciu równań (4.10) i (4.11) .
Ogólne wyrażenie na globalne, izosteryczne ciepło adsorpcji dla powierzchni heterogenicznej typu "random" jest analogiczne do wyrażenia otrzymanego przez

R.H.van Dongena i J.C.P. Broekhoffa /2/ przy założeniu płatowego modelu powierzchni

$$Q^{P}_{st} = -kT^2 \frac{\int\limits_{\Delta} X(E)\left(\frac{\partial \Theta}{\partial T}\right)_p dE}{\int\limits_{\Delta} X(E)\left(\frac{\partial \Theta}{\partial \ln p}\right)_T dE} , \tag{4.30}$$

gdzie lokalna izoterma adsorpcji $\Theta(p,T,E)$ nie zależy od globalnego pokrycia V .

IV.2 Ogólne wyrażenia dla funkcji termodynamicznych przy zastosowaniu exponencjalnego rozkładu energii adsorpcji

W dalszych rozważaniach zaniedbywać będziemy wpływ E i T na molekularną funkcję rozdziału zaadsorbowanej cząstki. Rozkład energii adsorpcji $X(E)$ aproksymować będziemy funkcją postaci:

$$X(E) = \frac{\sin(\pi r)}{\pi kT} \frac{1}{(\exp((E-E_o)/kT)-1)^r} \tag{4.31}$$

Rozkład taki wynika z ogólnych rozważań Cerofoliniego jako graniczna postać ogólniejszego rozkładu, słuszna w obszarze średnich i wyższych pokryć powierzchni. Koresponduje on z uogólnioną izotermą Freundlicha, przy założeniu równania Langmuira na lokalną izotermę adsorpcji /3/.

Zakładając analityczną postać izotermy lokalnej (4.6)

oraz funkcję rozkładu (4.31), otrzymuje się przez wycałkowanie równania (4.12) następującą izotermę globalną :

$$V = (1 + \exp(a-E_o/kT)/f_a)^{-r} \qquad (4.32)$$

stąd czynnik nieoznaczony (a) jako funkcja V i T :

$$a(V,T) = E_o/kT + \ln f_a - \ln\left(\frac{V^{1/r}}{1-V^{1/r}}\right) \qquad (4.33)$$

Uwzględnienie wyrażeń na potencjał chemiczny składnika w fazie adsorpcyjnej μ_a w równaniu (4.32) prowadzi do izotermy globalnej postaci

$$p = K\exp\left(\frac{cw}{2kT} - \frac{E_o}{kT}\right)\left(\frac{(F-1+2V)(1-V)}{(F+1-2V)V}\right)^{c/2} \cdot \frac{V^{1/r}}{1-V^{1/r}} \qquad (4.34)$$

Zapiszmy jeszcze raz równania na wielkości termodynamiczne w nieco innej postaci, która jest dogodniejsza do dalszych przekształceń

$$A = MkT\left(V\ln\left(\frac{V^{1/r}}{1-V^{1/r}}\right) - V\ln f_a - VE_o/kT + \frac{w\mathcal{X}}{MkT} + \int_{E_o}^{\infty} X(E)\ln(1-\Theta)dE\right) \qquad (4.35)$$

$$\overline{E} = MkT\left(-VE_o/kT + \frac{w\overline{\mathcal{X}}}{MkT} - \int_{E_o}^{\infty} X(E)\left(\frac{E-E_o}{kT}\right)\Theta\, dE\right) \qquad (4.36)$$

$$Q_{st} = \frac{\int_{E_o}^{\infty} X(E)\left(-\frac{E-E_o}{kT}\right)\Theta(1-\Theta)dE}{\int_{E_o}^{\infty} X(E)\Theta(1-\Theta)dE} kT + E_o + \qquad (4.37)$$

$$+ kT^2\frac{d\ln K}{dT} - \frac{cw(F-1+2V)}{2F} \tag{4.38}$$

$$C_V = Mk\left[\int_{E_o}^{\infty} X(E)\left(\frac{E-E_o}{kT}\right)^2 \Theta(1-\Theta)dE + \frac{w}{Mk}\left(\frac{\partial \overline{\mathcal{X}}}{\partial T}\right) + \right.$$

$$\left. - \frac{\left(\int_{E_o}^{\infty} X(E)\left(\frac{E-E_o}{kT}\right)\Theta(1-\Theta)dE\right)^2}{\int_{E_o}^{\infty} X(E)\Theta(1-\Theta)dE}\right] \tag{4.39}$$

Wykonując całkowanie przy zastosowaniu exponencjalnej funkcji rozkładu energii adsorpcji (4.32) otrzymuje się następujące analityczne wyrażenia dla funkcji termodynamicznych jako funkcje względnego pokrycia powierzchni V :

(4.40)

$$A = MkT\Big(-V\ln f_a - VE_o/kT + \frac{cwV}{2kT} + V\ln\left(\frac{V^{1/r}}{1-V^{1/r}}\right) +$$

$$+ \frac{c}{2}\ln\left(\frac{F+1-2V}{(F+1)(1-V)}\right) + \frac{c}{2}V\ln\left(\frac{(F-1+2V)(1-V)}{(F+1-2V)V}\right) + \int_0^{V^{1/r}} \frac{x^{r-1}}{x-1}dx\Big).$$

$$\overline{E} = MkT\Big(-VE_o/kT + \frac{cwV}{2kT} + V\ln\left(\frac{V^{1/r}}{1-V^{1/r}}\right) - \frac{cw(1-V)V^2}{kT\,(1+F)} +$$

$$+ V^{1/r}\int_0^1 \frac{x^{r-1}dx}{x-V^{1/r}}\Big) \tag{4.41}$$

$$Q_{st} = E_o + kT^2\frac{d\ln K}{dT} - kT\ln\left(\frac{V^{1/r}}{1-V^{1/r}}\right) - V^{1/r-1}kT\int_0^1 \frac{x^{r-1}dx}{x-V^{1/r}} +$$

$$+ \frac{(V^{1/r}-V)kT}{rV(1-V^{1/r})} - \frac{cw(F-1+2V)}{2F} \tag{4.42}$$

$$C_v = Mk\Big(\frac{2cw^2V^2(1-V)^2\exp(-w/kT)}{f(f+1)^2(kT)^2} - (V-V^{1/r}+r(1-V^{1/r}) \cdot$$

$$\cdot\Big(V\ln\Big(\frac{V^{1/r}}{1-V^{1/r}}\Big) + V^{1/r}\int_0^1 \frac{x^{r-1}dx}{x-V^{1/r}}\Big)\Big)^2/rV(1-V^{1/r}) + \frac{\sin(\pi r)}{\pi} \cdot$$

$$\cdot V^{1/r}(1-V^{1/r})\int_0^\infty \frac{\ln^2(1+x)dx}{x^r(1+xV^{1/r})^2}\Big) \qquad (4.43)$$

Całki występujące we wzorach (4.40-4.43) wynoszą odpowiednio

$$\int_0^{V^{1/r}} \frac{x^{r-1}dx}{x-1} = Y_l^k(V^{1/k}) - Y_l^k(0) \qquad (4.44)$$

$$V^{1/r}\int_0^1 \frac{x^{r-1}dx}{x-V^{1/r}} = V(Y_l^k(V^{-1/k}) - Y_l^k(0)) \qquad (4.45)$$

gdzie

$$Y_l^k(x) = -l\int \frac{x^{k-1}dx}{1-x^l} = \ln(1-x) + (-1)^k\ln(1+x) +$$

$$\sum_{i=1}^{l/2-1}\cos(2\pi ir)\ln(x^2-2x\cos(2i\pi/l)+1) + 2\sin(2i\pi r)\cdot$$

$$\cdot\operatorname{arctg}\Big(\frac{\cos(2i\pi/l)-x}{\sin(2i\pi/l)}\Big) \qquad (4.46)$$

zaś k,l są liczbami całkowitymi takimi, że iloraz k/l przedstawia liczbę wymierną r.

IV.3 Adsorpcja w obszarze kondensacyjnym - uwagi ogólne

Wśród wielu zjawisk krytycznych jakie mogą mieć miejsce w układach "zależnych" gdzie istnieją oddziaływania między molekułami zaadsorbowanymi, najczęściej badana jest kondensacja dwuwymiarowa. Kilka teoretycznych modeli faz zaadsorbowanych przepowiada istnienie przejść fazowych pierwszego rodzaju. Wśród nich najbardziej popularnymi są: model adsorpcji mobilnej Hilla-de Boera/4/ i model adsorpcji zlokalizowanej Fowlera-Guggenheima/5/. Teorie te prowadzą do zadawalającego jakościowo opisu wielu rzeczywistych układów adsorpcyjnych w pobliżu i poniżej temperatury krytycznej. Jednakże od bardzo dawna obserwowano również pewne dramatyczne rozbieżności między wartościami doświadczalnymi a przewidywanymi teoretycznie. Tak jest na przykład w przypadku dwuwymiarowej temperatury krytycznej T_{2c}.
Dla dwuwymiarowej , mobilnej warstwy adsorpcyjnej, Hill/6/ i de Boer/4/ przewidywali, że dla kulistych, izotropowych molekuł, stosunek dwuwymiarowej temperatury krytycznej T_{2c} do trójwymiarowej temperatury krytycznej T_{3c} gazu objętościowego powinien być równy 0.5 . Devonshire/7/ adoptując teorię celową Lennard-Jonesa-Devonshire dla przypadku dwuwymiarowego, doszedł do wniosku, że powyższy stosunek powinien być nieco wyższy, tj. równy 0.53 .

IV.3. Absorpcja w obszarze koncentracji [illegible]

[illegible]

Wśród wielu zjawisk krytycznych jedno [illegible] miejsce w układach "cieczowych" [illegible] oddziaływania między [illegible], najczęściej badaną jest adsorpcja [illegible]. Kilka teoretycznych modeli [illegible] przepowiada [illegible] rodzaju. Wśród nich [illegible] model adsorpcji [illegible] Fishera [illegible] i [illegible] adsorpcji [illegible]. Teorie te prowadzą do [illegible] wielu rzeczywistych układów [illegible] pewnej temperatury krytycznej. [illegible] dawna obserwowano [illegible] między [illegible] teoretycznie. [illegible] niemieszalnej temperatury krytycznej [illegible] dla dwuwymiarowej [illegible] Hill[6] i de Gennes[7] [illegible] temperaturę krytyczną T_c [illegible] krytycznej T_c [illegible] rzędu 0,5 [illegible] do zależności, że [illegible] tego wykresu [illegible] 0,5

Tymaczasem, obserwowane dwuwymiarowe temperatury krytyczne są znacznie niższe[4,8]. Zostały one wyznaczone przy najlepszym dopasowaniu teoretycznych wyrażeń do danych eksperymentalnych[9-12] lub bezpośrednią obserwację[10]. W odniesieniu do pomiarów izoterm adsorpcji, istnieją eksperymentalne fakty wskazujące, że stosunek ten jest z reguły mniejszy od 0.4 . Dowodzą tego np. pomiary pojemności cieplnej warstwy zaadsorbowanej Ne, Ar, Kr na Graphonie wykonane przez Steele i Karla[13].
Pierwsza próba wyjaśnienia tego faktu pochodzi od de Boera[4]. Rozważał on możliwość odpychania dipoli zaadsorbowanych molekuł przez jony sieci adsorbentu. Jednakże wielkość indukowanych dipoli, wyznaczona niezależnie[14,15] nie popiera tego tłumaczenia. Również trzeciorzędowe oddziaływania[16,17] nie mogą służyć jako zasadnicze wyjaśnienie, jak to zostało z kolei przyjęte przez de Boera i Broekhoffa[18]. Prócz tego, zgodnie z oszacowaniem Everetta[19] wpływ trzeciorzędowych oddziaływań był znacznie przeceniany w dotychczasowych badaniach.
Ross i Olivier[8] byli pierwszymi, którzy postulowali, że dwuwymiarowe temperatury krytyczne, mniejsze od wartości teoretycznych mogą być w pełni wyjaśnione przez niejednorodność powierzchni.

Heterogeniczność powierzchni wpływa w sposób bardzo skomplikowany na krytyczne zjawiska powierzchniowe. I tak, w pewnych przypadkach adsorpcji

[illegible]
krytyczne [illegible]
wyrażone [illegible]
wyraźnie [illegible]
średnią obserwację [illegible]
izoterm adsorpcji. [illegible]
wskazują [illegible]
od 0.8 . [illegible]
[illegible]
wykonano przez [illegible]
[illegible]

na graficie o dobrze rozwiniętej strukturze warstwowej (extrafoliated graphite)[20-24] obserwuje się wiele pionowych skoków na izotermie adsorpcji. Są one przypisywane dwuwymiarowej kondensacji w pierwszej i wyższych warstwach zaadsorbowanych. Tomy i Duval[25] wykazali eksperymentalnie, że skoki te stają się bardziej wyraźne przy przejściu od naturalnego (niejednorodnego) grafitu przez Sterling MT (3000°C) do exfoliowanego grafitu.

W rozdziale tym będziemy interesować się zlokalizowaną monowarstwą uwzględniającą oddziaływania boczne, w temperaturach subkrytycznych.
Z tego punktu widzenia najbardziej interesujące, teoretyczne rezultaty były opublikowane przez Hilla[1], Gordona[26], Harrisa[27-29], van Dongena i Broekhoffa /30,31/ oraz przez Cerofoliniego[32-36].
Hill, zakładając topografię "random" centrów adsorpcyjnych i przyjmując w obliczeniach model quasi-chemiczny Fowlera-Guggenheima, doszedł do wniosku, że w pewnych warunkach kondensacja zachodzi raczej dwustopniowo niż jak zwykle jednostopniowo. Wniosek ten, został także potwierdzony przez symulacje komputerowe Gordona /26/, który badał adsorpcję gazów na heterogenicznej, heksagonalnej sieci z uwzględnieniem oddziaływań najbliższych sąsiednich molekuł w warstwie zaadsorbowanej, przy założeniu tego samego co Hill modelu topograficznego powierzchni i tej samej funkcji rozkładu energii adsorpcji.

na powłokę a być [illegible]

[illegible] [illegible] [illegible]

[illegible] [illegible] [illegible]

[illegible] [illegible] [illegible]

[illegible] [illegible] [illegible]

[illegible] [illegible] [illegible]

[illegible] [illegible] [illegible]

[illegible] [illegible] [illegible]

do [illegible]

W porównaniu [illegible] wydaje [illegible]

[illegible] [illegible] [illegible]

[illegible], w temperaturze [illegible]

Z tego punktu widzenia [illegible]

teoretyczne [illegible] [illegible]

[illegible] /[illegible]/, [illegible] /[illegible]/ [illegible]

/30,31/ oraz przez [illegible] /72,[illegible]/

Hill, [illegible] [illegible]

[illegible] [illegible] [illegible]

[illegible] [illegible] [illegible]

[illegible] [illegible] [illegible]

nie [illegible] [illegible]

[illegible] [illegible] [illegible]

/[illegible]/. [illegible] [illegible]

[illegible] [illegible] [illegible]

najlepszych [illegible] [illegible]

[illegible] [illegible] [illegible]

[illegible] [illegible] [illegible]

[illegible]

Obecnie, przyjmując te same założenia co na początku rozdziału, spróbujemy dokonać opisu adsorpcji na heterogenicznych powierzchniach, w temperaturach subkrytycznych.

IV.4 Punkt krytyczny - przypadek powierzchni "random"

Otrzymane wyrażenie na globalną izotermę adsorpcji (równanie 4.34) prowadzi do przegięć krzywej lnp-V dla odpowiednio dużych wartości -cw/kT , przepowiada więc pierwszorzędowe przejście fazowe.
Wartości parametrów krytycznych: V_c (tj. względne pokrycie powierzchni w punkcie przegięcia izotermy krytycznej) oraz T_c (dwuwymiarowa temperatura krytyczna) można wyliczyć z warunków:

$$\left(\frac{\partial \ln p}{\partial V}\right)_T = 0 = \left(\frac{\partial^2 \ln p}{\partial V^2}\right)_T \qquad (4.47)$$

Używając do tego celu równania izotermy (4.34) dochodzi się po żmudnych rachunkach, do następującego układu równań

$$\left(\frac{\partial \ln p}{\partial V}\right)_T = \frac{c(1-F)}{2FV(1-V)} + \frac{1}{rV(1-V^{1/r})} = 0 \qquad (4.48)$$

$$\left(\frac{\partial^2 \ln p}{\partial V^2}\right)_T = \frac{c(1-2V)(1+2F)(1-F)^2}{4F^3V^2(1-V)^2} + \frac{(1+1/r)V^{1/r}-1}{rV^2(1-V^{1/r})^2} = 0 \qquad (4.49)$$

Podstawiając F wyrugowane z pierwszego z tych równań

do równania drugiego, otrzymuje się równanie dogodne dla znajdownia wartości V_c , które są jego pierwiastkami

$$f_1 + f_2 = 0 \tag{4.50}$$

gdzie

$$f_1 = 4V^2 + 6(cr-1)V + 2-3cr+c^2r^2 \tag{4.51}$$

$$f_2 = cr(cr+c)V^{2/r} - 6crV^{1+1/r} + cr(3-2cr-c)V^{1/r} \tag{4.52}$$

Dwuwymiarowa temperatura krytyczna T_c związana jest z V_c następującym równaniem

$$-w/kT_c = \ln\left(1 - \frac{1-F_c^{\,2}}{4V_c(1-V_c)}\right) \tag{4.53}$$

gdzie

$$F_c = \frac{1}{1 - \dfrac{2(1-V_c)}{cr(1-V_c^{1/r})}} \tag{4.54}$$

Analiza równania (4.50) pod kątem ustalenia zależności liczby parametrów krytycznych od parametru niejednorodności r , prowadzi do następujących wyników (podanych w postaci tabeli)

Tabela I

przedział wartości cr	(0,0.2)	(0.2,1)	(1,2)	(2,c)
liczba parametrów krytycznych	I lub III	I	II	I

W celu ilustracji, przedstawiono na rysunku 4.1

wykresy funkcji f_1 oraz $-f_2$ dla czterech różnych parametrów r należących do wyróżnionych w tabeli przedziałów i dla c=6 . Parametry krytyczne V_c oraz $-cw/kT_c$ obliczone numerycznie z równania (4.50) dla różnych wartości (c) i (r) są następujące:

r	c=4		c=6	
	V_c	$-cw/kT_c$	V_c	$-cw/kT_c$
0.01	0.99469	23.13965	0.99126	26.78980
0.10	0.94542	13.93676	0.91396	13.65325
0.20	0.88724	11.18475	0.83308	10.20121
0.30	0.82692	9.59908	0.76048	8.43277
0.33	0.80656	9.19364	0.73851	8.01300
0.40	0.76611	8.50265	0.69812	7.33196
0.50	0.70713	7.68438	0.64632	6.58160
0.60	0.65251	7.04990	0.60408	6.04046
0.66	0.61947	6.70252	0.58043	5.75772
0.70	0.60415	6.54732	0.56980	5.63412
0.75	0.58258	6.33468	0.55516	5.46721
0.90	0.52843	5.81521	0.51904	5.06891
1.00	0.50000	5.54516	0.50000	4.86558

Tabela II

Liczba wartości V_c wyznaczona numerycznie pokrywa się z liczbą podaną w tabeli I, jednakże uwzględnienie warunku :

$$F_c = F(V_c) \geqslant 0 \tag{4.55}$$

powcduje, że otrzymuje się jedną wartość V_c dla danego parametru niejednorodności r (patrz tabela II). Warunek (4.55) wynika z postaci funkcji $F(V)$ - równania (4.5).

Na podstawie wyników zamieszczonych w tabeli II można powiedzieć, że wraz ze wzrostem heterogeniczności powierzchni (zmniejszenie wartości parametru r) następuje obniżenie dwuwymiarowej temperatury krytycznej oraz podwyższenie wartości V_c ($\lim_{r \to 0} V_c = 1$).

Rozważmy obecnie zachowanie się wielkości termodynamicznych w rejonie punktu krytycznego. Posłużymy się w tym celu klasyczną teorią zjawisk krytycznych dla dwuwymiarowych systemów, sformułowaną po raz pierwszy w 1973 roku przez Bruneta[37].
Klasyczna teoria zjawisk krytycznych opiera się na rozwinięciu energii swobodnej Helmholtza w szereg potęgowy temperatury i stężenia powierzchniowego Γ. ($\Gamma = N/S$, S - pole powierzchni adsorbentu)
Równania stanu korespondujące z Bragga-Williamsa, quasi-chemiczną i Hilla - de Boera aproksymacją zakładają, że ciśnienie powierzchniowe jest analityczną funkcją Γ i T w punkcie krytycznym, zatem możliwe jest w tych przypadkach przedstawienie energii swobodnej Helmholtza w otoczeniu punktu krytycznego szeregiem Taylora:

$$\tilde{A} = A_{00} + A_{10}\delta\Gamma + A_{01}\delta T + \frac{1}{2!}\left(2A_{11}\delta T\delta\Gamma + A_{02}\delta T^2\right) + \quad (4.56)$$

$$+ \frac{1}{3!}\left(A_{03}\delta T^3 + 3A_{21}\delta\Gamma^2\delta T + 3A_{12}\delta\Gamma\,\delta T^2\right) + \frac{1}{4!}A_{40}\delta\Gamma^4 + \ldots$$

W powyższym równaniu wprowadzono oznaczenia:

$$\tilde{A} = A/S \;, \quad \delta\Gamma = \Gamma - \Gamma_c \;, \quad \delta T = T - T_c \tag{4.57}$$

oraz

$$A_{ij} = \left(\frac{\partial^{(i+j)}\tilde{A}}{\partial\Gamma^{(i)}\partial T^{(j)}} \right)_c \tag{4.58}$$

(c - oznacza wartość w punkcie krytycznym) .
W rozwinięciu (4.56) uwzględniono fakt , że
$A_{20} = A_{30} = 0$ (tj. warunek 4.47).
Zajmijmy się obliczeniem pojemności cieplnej C_Γ
dla krytycznej "izochory" $\Gamma = \Gamma_c$.
Dla $T > T_c$

$$\tilde{A} = A_{00} + A_{01}\delta T + \tfrac{1}{2}A_{02}\delta T^2 + \ldots = A_0 \;, \tag{4.59}$$

stąd

$$\tilde{C}_\Gamma^+ = -T \left.\frac{\partial^2\tilde{A}}{\partial T^2}\right|_c = -T_c A_{02} \tag{4.60}$$

Dla $T < T_c$ w punkcie $\Gamma = \Gamma_c$ mamy dwie fazy.
W tym przypadku energia swobodna Helmholtza wyraża się
następująco:

$$\tilde{A} = 0.5(A(\delta\Gamma) + A(-\delta\Gamma)) = A_0 + \tfrac{1}{2}A_{21}\delta\Gamma^2\delta T + \ldots \tag{4.61}$$

Zakładając tak jak Brunet, że krzywa koegzystencji
dana jest równaniem: /38,39/

$$\delta \Gamma = \left(\frac{6A_{21}}{A_{40}} |\delta T| \right)^{1/2} + O(|\delta T|) \qquad (4.62)$$

otrzymuje się

$$\tilde{C}_{\Gamma}^{-} = -T_c \left(A_{02} - \frac{6A_{21}^2}{A_{40}} \right) . \qquad (4.63)$$

Odległość między $\tilde{C}_{\Gamma}^{+}$ i $\tilde{C}_{\Gamma}^{-}$ w punkcie nieciągłości wyraża się zatem następująco:

$$\tilde{C}_{\Gamma}^{-} - \tilde{C}_{\Gamma}^{+} = T_c \frac{6A_{21}^2}{A_{40}} . \qquad (4.64)$$

IV.5 Obszar temperatur subkrytycznych

Załóżmy , że dwuwymiarowy gaz siatkowy może istnieć w dwóch fazach: rozcieńczonej oraz skondensowanej. Dla danej temperatury T poniżej temperatury krytycznej T_c obie fazy mogą być w równowadze. Ciśnienie p_c przy którym istnieje równowaga (ciśnienie gazowego adsorbatu) może być wyznaczone z izotermy adsorpcji przy użyciu dwuwymiarowego analogu reguły Maxwella równych pól[31]:

$$\ln(p_c) = \int_{V_G}^{V_L} \ln(p(V))dV \,/\, (V_L-V_G) \qquad (4.65)$$

gdzie V_G jest wartością względnego pokrycia powierzchni V dla $p=p_c$ po stronie "gazu" dwufazowego rejonu (początek kondensacji) zaś V_L jest wartością V dla danego p_c po stronie "cieczy" (faza skondensowana) rejonu dwufazowego (koniec kondensacji) .
Oczywiście

$$\ln(p_c) = \ln(p(V_G)) = \ln(p(V_L)) = \text{const.} \qquad (4.66)$$

Ostatnie równanie jest jednocześnie równaniem izotermy adsorpcji w obszarze kondensacji $V_G < V < V_L$, która w ten sposób rozpada się na trzy części. Dla obszarów: $V < V_G$ oraz $V > V_L$ izoterma adsorpcji jest dana równaniem słusznym dla obszaru temperatur superkrytycznych.

Znajomość V_G oraz V_L umożliwia znalezienie wyrażeń opisujących wielkości termodynamiczne w obszarze temperatur subkrytycznych.
W tym celu przedstawimy znane wyrażenia dla funkcji termodynamicznych w postaci dogodnej do zastosowania w obszarze kondensacji dwuwymiarowej. I tak, z relacji:

$$\mu_a = \left(\frac{\partial A}{\partial N}\right)_M = \mu_g = kT\ln(p/Kf_a) \qquad (4.67)$$

otrzymuje się

$$A = MkT \cdot \int_0^V \ln\left(\frac{p}{Kf_a}\right)dV \qquad (4.68)$$

Dla obszaru kondensacji

$$A_c = MkT\left[\int_0^{V_G} \ln\left(\frac{p}{Kf_a}\right)dV + \int_{V_G}^{V} \ln\left(\frac{p}{Kf_a}\right)dV\right] =$$

$$= A(V_G) + MkT(V-V_G)\ln(p_c/Kf_a) \qquad (4.69)$$

Korzystając z równań (4.65) i (4.67)

$$MkT\ln\left(\frac{p_c}{Kf_a}\right) = \frac{\int_{V_G}^{V_L}\left(\frac{\partial A}{\partial V}\right)dV}{V_L-V_G} = \frac{F(V_L)-F(V_G)}{V_L - V_G} \qquad (4.70)$$

stąd

$$A_c = A(V_G) + (V-V_G)\frac{A(V_L)-A(V_G)}{V_L - V_G} \qquad (4.71)$$

(tj. równanie prostej łączącej punkty $A(V_G)$ i $A(V_L)$ na wykresie $A(V) - V$).

Wykonując różniczkowanie równania (4.65) według wzoru

$$Q_{st}^{c} = kT^2\left(\frac{\partial \ln(p_c)}{\partial T}\right)_V \tag{4.72}$$

otrzymuje się wyrażenie na ciepło izosteryczne w obszarze kondensacji:

$$Q_{st}^{c} = \frac{\int_{V_G}^{V_L} Q_{st} dV}{V_L - V_G} = \text{constans} . \tag{4.73}$$

Wielkość Q_{st}^{c} można więc znaleźć przy użyciu metody równych pól w ten sam sposób jak $\ln(p_c)$.

Korzystając z równania (4.68) uzyskuje się wzór na entropię w następującej postaci:

$$S = -\frac{\partial A}{\partial T} = -\left[\frac{A}{T} + MkT\int_0^V \left(\frac{Q_{st}}{kT^2} - \frac{d\ln(Kf_a)}{dT}\right)dV\right] \tag{4.74}$$

stąd

$$S_c = -\frac{A_c}{T} - MkT\frac{\partial}{\partial T}\left[\int_0^{V_G} \ln\left(\frac{p}{Kf_a}\right)dV + (V-V_G)\ln(p_c/Kf_a)\right] =$$

$$= S(V_G) + \frac{A(V_G)-A_c}{T} - \frac{M}{T}(V-V_G)\left(Q_{st}^{c} - kT^2\frac{d\ln(Kf_a)}{dT}\right) \tag{4.75}$$

Energia wewnętrzna

$$\bar{E} = A + TS = VMkT^2\frac{d\ln(Kf_a)}{dT} - M\int_0^V Q_{st}dV \tag{4.76}$$

W obszarze kondensacji

$$\overline{E}_c = A_c + TS_c = \overline{E}(V_G) - M(V-V_G)(Q_{st}^{c} - kT^2\frac{d\ln(Kf_a)}{dT}) \tag{4.77}$$

Wzór na pojemność cieplną warstwy zaadsorbowanej otrzymuje się z równania (4.76). Mianowicie

$$C_V = (\frac{\partial \overline{E}}{\partial T})_V = -M\int_0^V \frac{dQ_{st}}{dT}dV + VMkT(2\frac{d\ln(Kf_a)}{dT} + T\frac{d^2\ln(Kf_a)}{dT^2}) \tag{4.78}$$

stąd

$$C_V^c = C_V(V_G) - MV_G'(Q_{st}(V_G)-Q_{st}^c) - M(V-V_G)\frac{dQ_{st}^c}{dT} +$$

$$+ (V-V_G)MkT(2\frac{d\ln(Kf_a)}{dT} + T\frac{d^2\ln(Kf_a)}{dT^2}). \tag{4.79}$$

gdzie

$$\frac{dQ_{st}^c}{dT} = Q_{st}^c + \frac{V_L'(Q_{st}(V_L)-Q_{st}^c)-V_G'(Q_{st}(V_G)-Q_{st}^c)}{V_L - V_G} \tag{4.80}$$

powyżej

$V_G' = \partial V_G/\partial T$, $V_L' = \partial V_L/\partial T$.

Korzystając z równania (4.78) można wyrażenie (4.80) zapisać w nieco innej postaci:

$$\frac{dQ_{st}^c}{dT} = \frac{C_V(V_G)-C_V(V_L)}{M} + kT(2\frac{d\ln(Kf_a)}{dT} + T\frac{d^2\ln(Kf_a)}{dT^2}) +$$

$$+ \frac{V_L'(Q_{st}(V_L)-Q_{st}^c) - V_G'(Q_{st}(V_G)-Q_{st}^c)}{V_L - V_G} \quad (4.81)$$

Podstawiając powyższe równanie do równania (4.79) otrzymuje się

$$C_V^c = C_V(V_G) + \frac{C_V(V_L) - C_V(V_G)}{V_L - V_G}(V - V_G) - \frac{M}{V_L - V_G} \cdot$$

$$\left[V_L'(Q_{st}(V_L)-Q_{st}^c)(V-V_G) - V_G'(Q_{st}(V_G)-Q_{st}^c)(V-V_L)\right] \quad (4.82)$$

stąd

$$C_V^c(V_G) = C_V(V_G) - MV_G'(Q_{st}(V_G)-Q_{st}^c) \quad (4.83)$$

$$C_V^c(V_L) = C_V(V_L) - MV_L'(Q_{st}(V_L)-Q_{st}^c) \quad (4.84)$$

Uwzględniając ostatnie dwa równania we wzorze (4.82) uzyskuje się prostą postać równania pojemności cieplnej w obszarze kondensacji (równanie prostej przechodzącej przez punkty $C_V^c(V_G)$ i $C_V^c(V_L)$)

$$\frac{C_V^c(V) - C_V^c(V_G)}{V - V_G} = \frac{C_V^c(V_L) - C_V^c(V_G)}{V_L - V_G} \quad (4.85)$$

Znajdziemy obecnie pochodne: V_G' oraz V_L' .
Posłużyć się możnaw tym celu układem równań (4.65 , 4.66), który służy do znajdowania wartości V_G i V_L. Pisząc ten układ w postaci:

$$F_1(V_G,V_L;T) = \int_{V_G}^{V_L} V(\frac{d\ln(p)}{dV})dV = 0 \quad (4.86)$$

$$F_2(V_G,V_L;T) = \ln(p(V_L)) - \ln(p(V_G)) = 0 \quad (4.87)$$

otrzymujemy następujące wzory na V_G i V_L :

$$V_G' = -\frac{\partial(F_1,F_2)}{\partial(T,V_L)} \Big/ \frac{\partial(F_1,F_2)}{\partial(V_G,V_L)} \tag{4.88}$$

$$V_L' = -\frac{\partial(F_1,F_2)}{\partial(T,V_G)} \Big/ \frac{\partial(F_1,F_2)}{\partial(V_G,V_L)} \tag{4.89}$$

gdzie po prawej stronie znaków równości występują ilorazy odpowiednich jakobianów, wynoszących:

$$\frac{\partial(F_1,F_2)}{\partial(T,V_L)} = (V_L-V_G)(Q_{st}(V_G)-Q_{st}^c)\frac{1}{kT^2}\left(\frac{d\ln(p)}{dV}\right)_{V=V_L} \tag{4.90}$$

$$\frac{\partial(F_1,F_2)}{\partial(T,V_G)} = (V_L-V_G)(Q_{st}(V_L)-Q_{st}^c)\frac{1}{kT^2}\left(\frac{d\ln(p)}{dV}\right)_{V=V_G} \tag{4.91}$$

$$\frac{\partial(F_1,F_2)}{\partial(V_G,V_L)} = (V_L-V_G)\left.\frac{d\ln(p)}{dV}\right|_{V=V_L}\left(\frac{d\ln(p)}{dV}\right)_{V=V_G} \tag{4.92}$$

Jako końcowy wynik otrzymujemy:

$$V_G' = -\frac{1}{kT^2}\frac{(Q_{st}(V_G)-Q_{st}^c)}{\left.\frac{d\ln(p)}{dV}\right|_{V=V_G}} \tag{4.93}$$

$$V_L' = -\frac{1}{kT^2}\frac{(Q_{st}(V_L)-Q_{st}^c)}{\left.\frac{d\ln(p)}{dV}\right|_{V=V_L}} \tag{4.94}$$

Podstawiając (4.93) i (4.94) do równań (4.83) oraz (4.84) dochodzi się do następujących wyrażeń

na wartości funkcji $C_V^c(V)$ w punktach brzegowych obszaru kondensacji:

$$C_V^c(V^*) = C_V(V^*) + Mk \left. \frac{\left[\frac{Q_{st}(V^*)}{kT} - \frac{Q_{st}^c}{kT}\right]^2}{\frac{d\ln(p)}{dV}} \right|_{V^* = V_G \vee V_L} \quad (4.95).$$

Korzystając z wyprowadzonego równania izotermy globalnej korespondującego z exponencjalnym rozkładem energii na powierzchni heterogenicznej typu "random" można układ równań (4.65, 4.66) zapisać w postaci

$$\frac{c}{2} \ln \left[\frac{(F_L+1)(F_L-1+2V_L)V_G}{(F_G+1)(F_G-1+2V_G)V_L}\right] + \frac{1}{r}\int_{V_G}^{V_L} \frac{dV}{1-V^{1/r}} = 0 \quad (4.96)$$

$$\left[\frac{(F_L-1+2V_L)(1-V_L)}{(F_L+1-2V_L)V_L}\right]^{c/2} \cdot \frac{V_L^{1/r}}{1-V_L^{1/r}} = \left[\frac{(F_G-1+2V_G)(1-V_G)}{(F_G+1-2V_G)V_G}\right]^{c/2} \cdot \frac{V_G^{1/r}}{1-V_G^{1/r}} \quad (4.97)$$

gdzie

$F_L = F(V_L)$, $F_G = F(V_G)$

zaś

$$\int_{V_G}^{V_L} \frac{dV}{1-V^{1/r}} = 1\int_{V_G^{1/k}}^{V_L^{1/k}} \frac{x^{k-1}}{1-x^1}dx = Y_1^k(V_G^{1/k}) - Y_1^k(V_L^{1/k}) \quad (4.98)$$

Rozwiązując numerycznie powyższy nieliniowy układ równań, wyznaczono parametry V_G i V_L , które

użyto następnie do obliczania wartości funkcji termodynamicznych w obszarze kondensacji dwuwymiarowej. Wyniki obliczeń przedstawiono na wykresach (rysunki 4.3 - 4.6).

IV.6 Wyniki obliczeń numerycznych .

Rysunek 4.2.a. przedstawia typowe izotermy adsorpcji w temperaturach superkrytycznych. Można zauważyć znaczny wpływ heterogeniczności powierzchni w obszarze niskich stężeń adsorbatu przejawiający się w szybkim wzroście adsorpcji wraz ze zmniejszeniem parametru niejednorodności r.
Na rysunku 4.2.b. pokazany jest przebieg izosterycznych ciepeł adsorpcji . Widoczne jest, że w miarę przesuwania się adsorpcji w stronę wyższych wartości względnego pokrycia powierzchni znaczenie heterogeniczności maleje, zwiększa się zaś rola oddziaływań między zaadsorbowanymi molekułami. W rejonie pokryć powierzchni bliskich jedności oddziaływania te całkowicie decydują o przebiegu zjawiska.
Rysunek 4.2.c. ilustruje wpływ heterogeniczności powierzchni na pojemność cieplną warstwy zaadsorbowanej. Są to pojemności nie uwzględniające wkładu pochodzącego od trójwymiarowych oscylacji zaadsorbowanych molekuł. Wkład ten może być obliczony w prosty sposób w przybliżeniu Einsteina lub Debye'a .
Krzywe te reprezentują nowy konfiguracyjny typ wkładu

wynikający z równoczesnego istnienia oddziaływań między zaadsorbowanymi molekułami i heterogeniczności powierzchni. Pojemności te nie uwzględniają również wkładu pochodzącego z uwzględnienia perturbacji pionowych wibracji molekuł, spowodowanych różną wielkością minimów potencjału adsorpcyjnego na powierzchni adsorbentu. Ten typ wkładu obliczany był już w literaturze przez Draina i Morrisona.

Typ krzywych przedstawionych na rysunku 4.2.c. tj. pojemności cieplne C_V/Mk wykazujące wyraźne maximum, był obserwowany w przypadku adsorpcji He^3 na wstępnie pokrytej argonem miedzi /40/.

Rysunek 4.3 ilustruje wpływ siły wzajemnych oddziaływań w warstwie adsorpcyjnej na wielkość adsorpcji (a), ciepło izosteryczne (b) i pojemność cieplną (c). Wyraźnie widać przewagę sił wzajemnego oddziaływania w rejonie średnich i wyższych pokryć powierzchni nad efektem heterogeniczności. W momencie gdy niejednorodność powierzchni traci znaczenie, wykresy funkcji wielkości termodynamicznych upodabniają się kształtem do wykresów dla powierzchni homogenicznych.

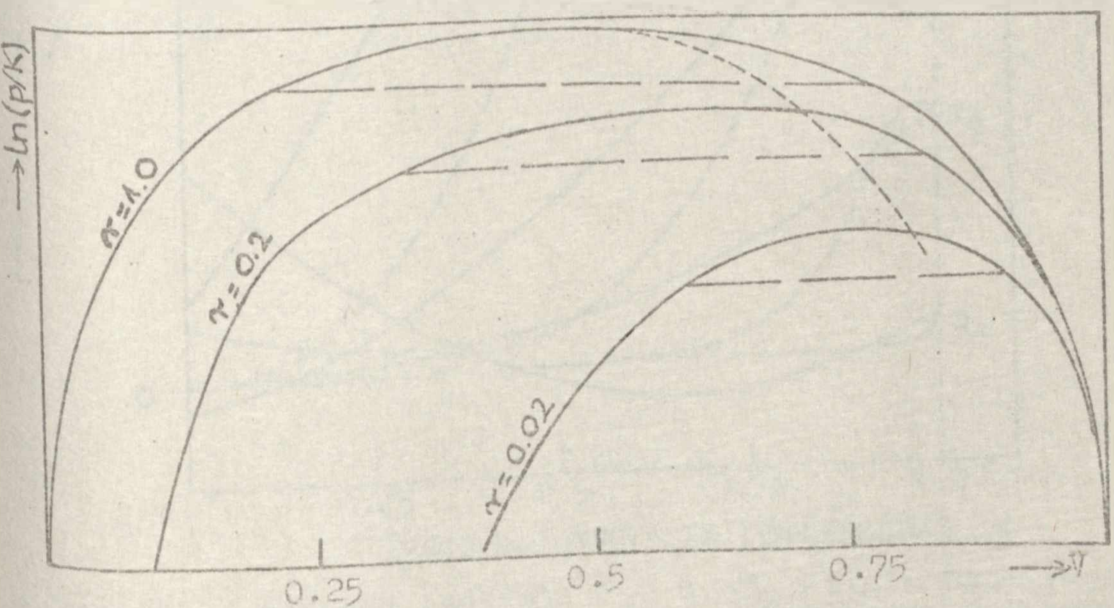
Jeśli oddziaływania między zaadsorbowanymi molekułami zanikają tzn. $T_c \rightarrow 0$, wówczas nasz konfiguracyjny wkład C_V dąży również do zera co obserwowane jest na rysunku 4.3.c.

Przebieg izoterm adsorpcji, izosterycznych ciepeł adsorpcji i pojemności cieplnych dla różnych parametrów heterogeniczności, dla temperatur subkry-

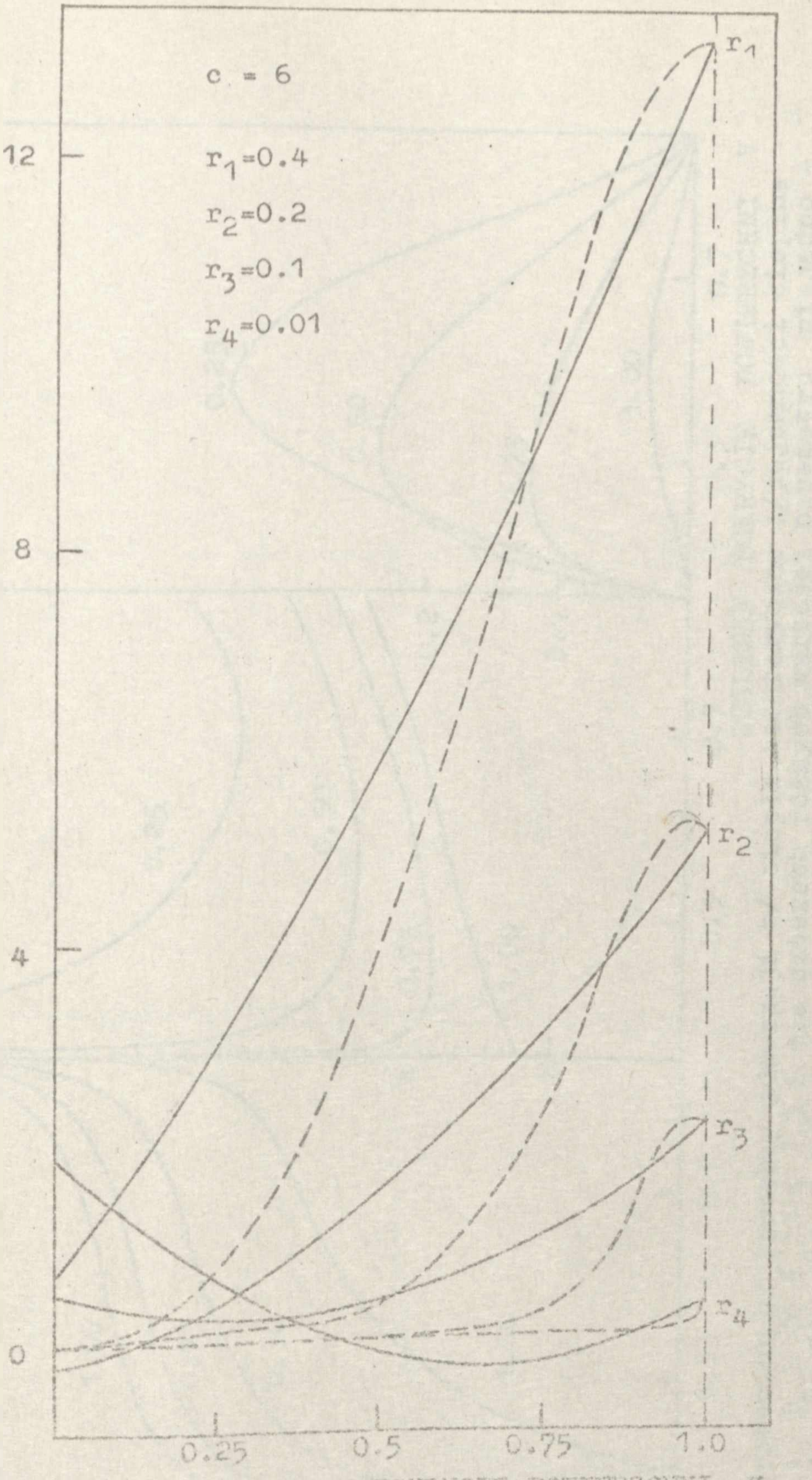
tycznych pokazany jest na rysunku 4.4. Interesujące jest, że ze wzrostem heterogeniczności powierzchni obserwujemy szybszy liniowy wzrost pojemności cieplnej w zależności od pokrycia powierzchni (w rozważanym obszarze kondensacji).

Na rysunku 4.5 pokazano diagram fazowy gaz - ciecz dla powierzchni heterogenicznej scharakteryzowanej parametrem niejednorodności r=0.5 .

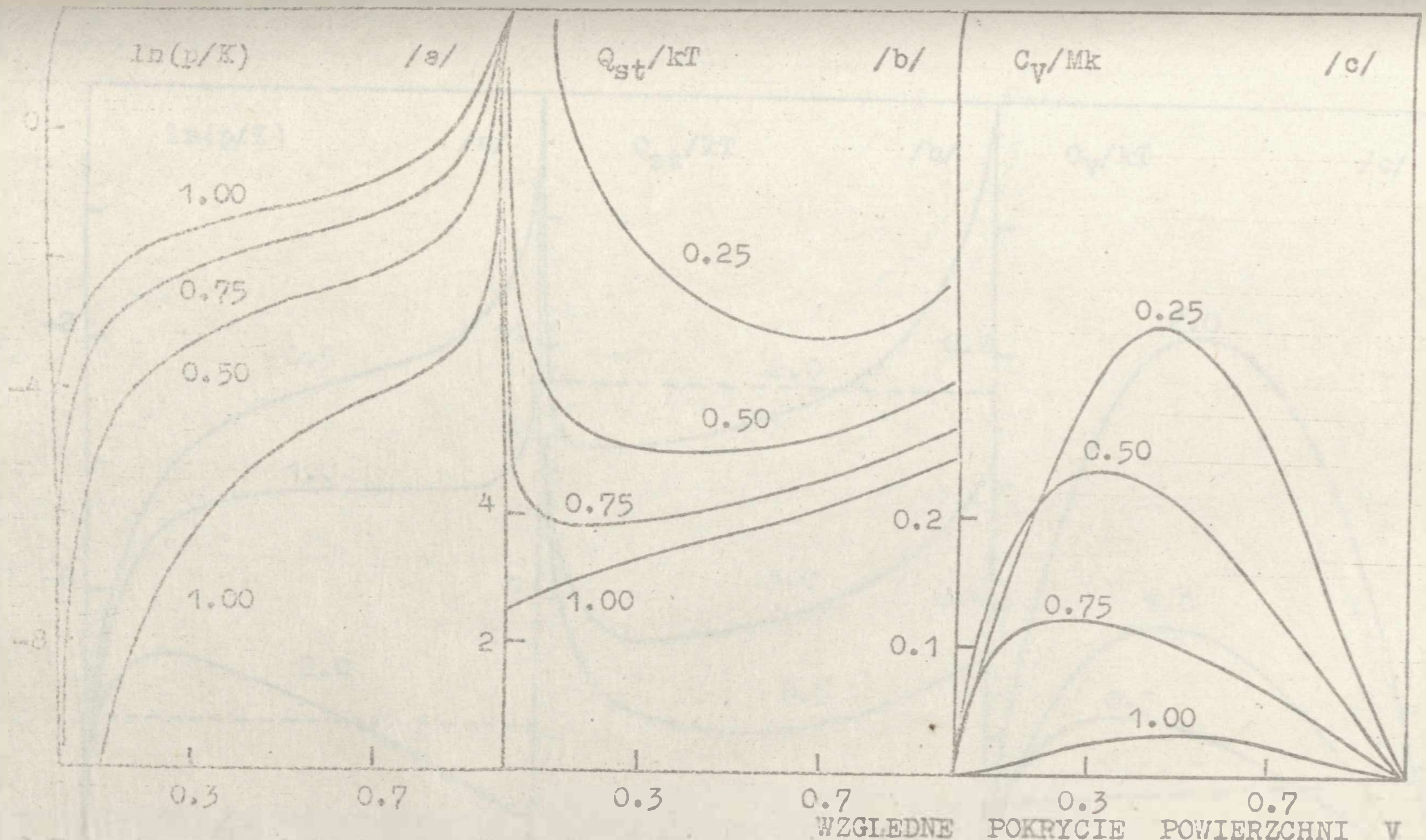
Na następnym schematycznym rysunku 4.6 pokazano jak krzywa koegzystencji zmienia swój kształt wraz ze zmianą stopnia heterogeniczności powierzchni. Ostatnie wyniki (rys.4.5, 4.6) wskazują na to, że heterogeniczność powierzchni niewiele zmienia końcowy punkt przejścia fazowego, natomiast ma istotny wpływ na początek kondensacji dwuwymiarowej .



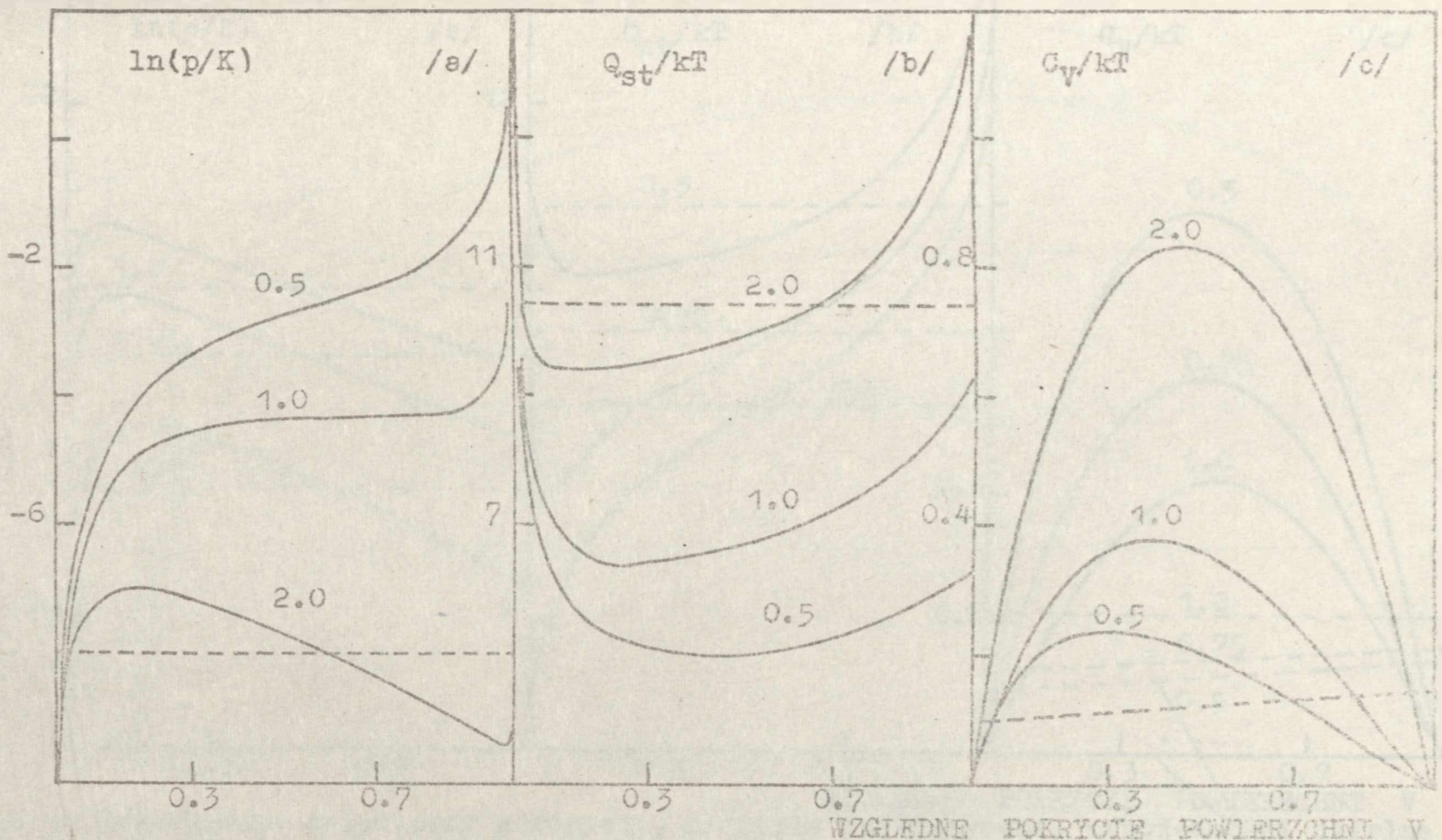
Rys.4.6 Krzywe koegzystencji dla różnych parametrów r (linie słabo przerywane - odcinki odpowiadających sobie izoterm, linia mocno przerywana łączy punkty krytyczne).



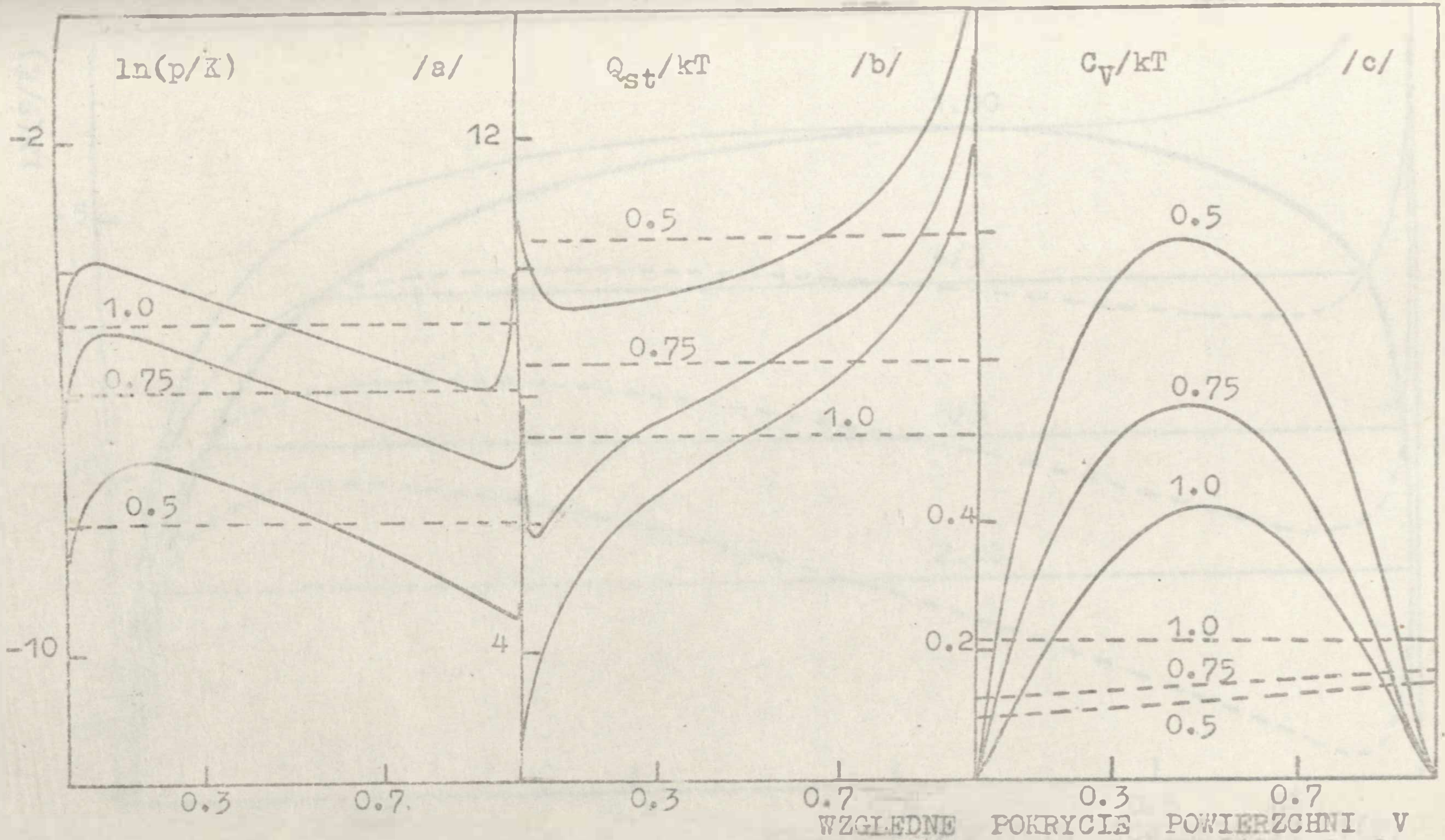
Rys. 4.1 Wykresy funkcji f_1 i $-f_2$ /linia przerywana/. Odcięte punktów przecięcia się tych krzywych wyznaczają wartości V_0. Obliczenia przeprowadzono zgodnie z równaniami 4.9 i 4. dla różnych wartości parametru niejednorodności r, zaznaczonych na rysunku.



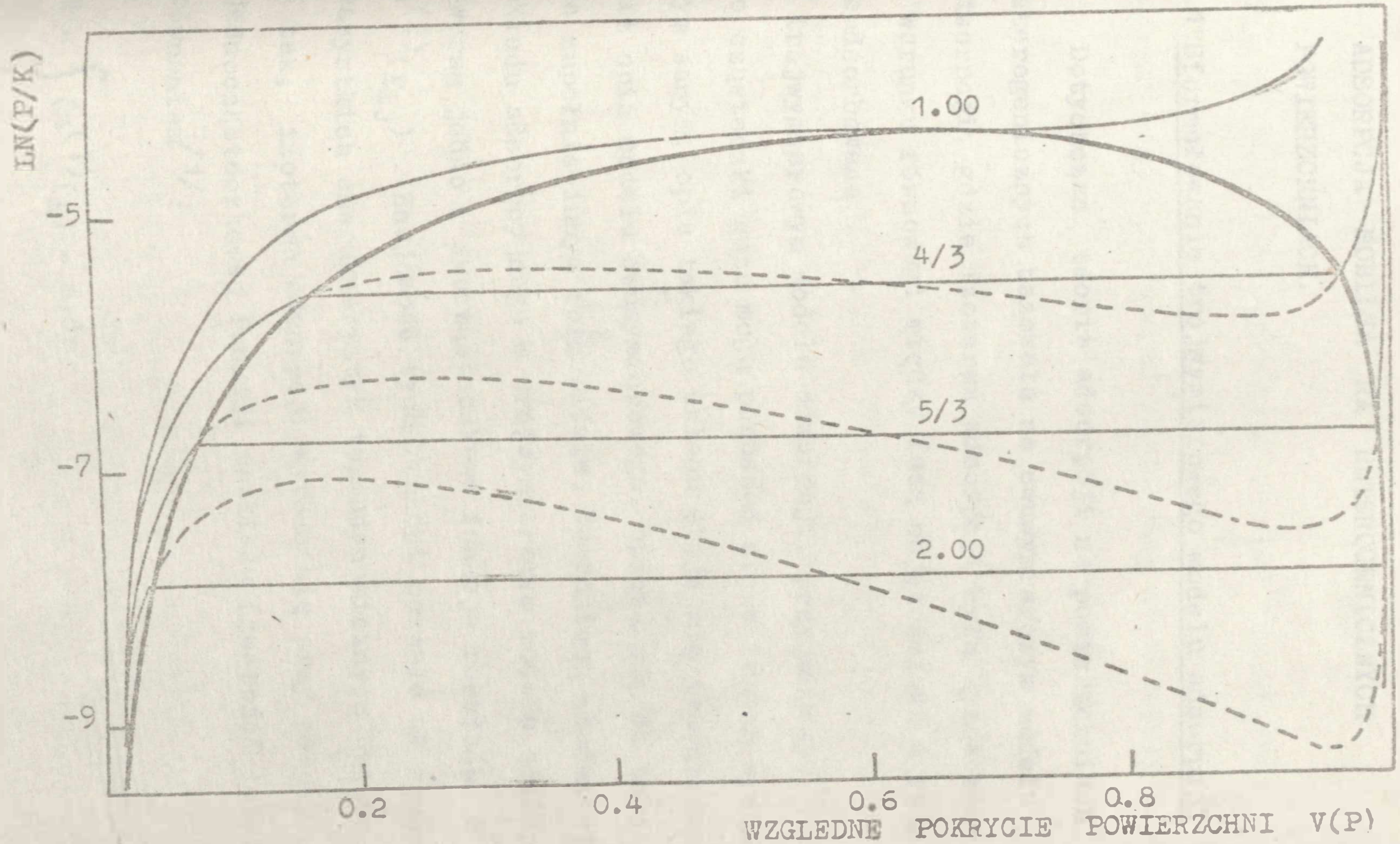
Ryc. 4.2 Teoretyczne a/ izotermy adsorpcji b/ ciepła izosteryczne c/pojemności cieplne obliczone dla $E_o = 0$, $T_c/T = 0.5$ i dla czterech różnych wartości parametru niejednorodności m/r = 0.25, 0.5, 0.75, 1.0/ zaznaczonych na rysunku przy odpowiednich krzywych.



Rys. 4.3 Teoretyczne a/ izotermy adsorpcji, b/ ciepła izosteryczne, c/ pojemności cieplne obliczone dla $E_o=0$, r=0.5 i dla trzech różnych wartości parametru T_c/T zaznaczonych na rysunku przy odpowiednich krzywych.



Rys.4.4 Teoretyczne a/izotermy adsorpcji, b/ciepła izosteryczne, c/pojemności cieplne obliczone dla $E_o=0$, $T_c/T=2$ /obszar temperatur subkrytycznych/ i dla trzech różnych wartości parametru niejednorodności r /r=0.5, 0.75, 1.0/. Krzywe przerywane oznaczają wartości funkcji w obszarze kondensacji /praktycznie cały obszar pokryć powierzchni V/



Rys. 4.5 Krzywa koegzystencji obliczona dla parametru niejednorodności $r = 0.5$ /linia ciągła, gruba/. Na rysunku pokazano przebieg izoterm obliczonych dla różnych wartości T_c/T /1.0, 4/3, 5/3, 2.0/ i $r=0.5$ /linia ciągła/. Linią przerywaną oznaczono izotermy adsorpcji obliczone zgodnie z równaniem (4.34).

V. TROJWYMIAROWY MODEL ADSORPCJI. ADSORPCJA MOBILNA NA HETEROGENICZNYCH POWIERZCHNIACH.

V.1 Sformułowanie trójwymiarowego modelu adsorpcji

Dotychczas teoria adsorpcji na powierzchniach heterogenicznych bazowała na dwuwymiarowym modelu adsorpcji, gdzie izoterma adsorpcji była wyznaczana z warunku równowagi między fazą objętościową a fazą zaadsorbowaną .

W trójwymiarowym modelu adsorpcji, przyjmujemy, że cząsteczki gazu mogą poruszać się w trzech wymiarach. Tym samym, opis takiego układu staje się trudniejszy niż opis modelu dwuwymiarowego, opiera się on także na zupełnie innym formaliźmie. Zasadniczą charakterystykę układu adsorpcyjnego w trójwymiarowym modelu adsorpcji tworzą jedno i dwucząsteczkowe funkcje rozkładu $n^{(1)}(\underline{r}_i)$, $n^{(2)}(\underline{r}_{ij})$. Znajomość tych funkcji pozwala na wyznaczenie wszystkich charakterystyk termodynamicznych układu.

I tak; izoterma adsorpcji wyraża się przy pomocy jednocząsteczkowej funkcji rozkładu (gęstości lokalnej) równaniem /1/:

$$N = \int_V (n^{(1)}(\underline{r}) - n)d\underline{r} \qquad (5.1)$$

gdzie N oznacza ilość zaadsorbowaną, n jest gęstością fazy objętościowej zaś $\underline{r}$ jest wektorem

położenia,

średnia energia wewnętrzna/1/

$$\overline{E} = \frac{3}{2} RT + \int n^{(1)}(\underline{r})v(\underline{r})dr + \int n^{(2)}(\underline{r}_1,\underline{r}_2)u(\underline{r}_{12})d\underline{r}_1 d\underline{r}_2 \qquad (5.2)$$

gdzie $v(\underline{r})$ - potencjał działający na molekuły układu,

$u(\underline{r}_{ij})$ - potencjał oddziaływania dwóch gazowych molekuł. ($\underline{r}_{ij} = \underline{r}_i - \underline{r}_j$)

Sprecyzujmy dokładnie model trójwymiarowy. Zakładamy, że/2/:

a) ciało stałe tworzy sztywną, nieprzenikliwą dla cząsteczek gazu strukturę, oddziaływując na cząsteczki gazu potencjałem $v(\underline{r})$, który musi mieć tym samym charakter potencjału ze sztywną ścianą (interesuje nas adsorpcja a nie absorpcja),

b) cząsteczki gazu są kuliście symetryczne, a więc energia oddziaływania par $u(\underline{r}_{ij})$ zależy tylko od odległości cząstek,

c) energia potencjalna N cząstek może być przedstawiona w postaci sumy

$$U_N = \sum_{i>j} u(\underline{r}_{ij}) + \sum_i v(r_i) \qquad (5.3)$$

d) wszystkie działające siły są siłami krótkiego zasięgu, a więc wielkości termodynamiczne nie zależą od ograniczeń przestrzennych układu.

Jeśli gęstości gazu są bardzo niewielkie i temperatury dostatecznie wysokie to gęstość lokalna może być

przedstawiona równaniem Boltzmana/1/

$$n^{(1)}(\underline{r}) = n\cdot\exp(-v(\underline{r})/kT) \qquad (5.4)$$

Przy wyższych gęstościach gazu odchylenie od prawa Boltzmana staje się znaczne, w tym przypadku gęstość lokalną można zapisać w postaci szeregu wirialnego/3,4/

$$n^{(1)}(\underline{r}_1) = g(\underline{r}_1)(n+\sum_{m=2} m\cdot w_m^{(1)}(\underline{r}_1)\cdot n^m) \qquad (5.5)$$

gdzie

$$g(\underline{r}_i) = \begin{cases} \exp(-v(\underline{r}_i)/kT) & \underline{r}_i \in V \\ 0 & \underline{r}_i \notin V \end{cases} \qquad (5.6)$$

V jest objętością gazu zamkniętego przez płaszczyzny ciała stałego.

Praktycznie, stosowalność równania (5.5) jest ograniczona do obszaru niewielkich gęstości gazu. Wyznaczenie gęstości lokalnej dla dużych gęstości gazu i w niskich temperaturach jest skomplikowane i może być jedynie uzyskana w prostych przypadkach homogenicznych adsorbentów. Z tego względu, zastosowanie równania (5.1) jest ograniczone do przypadku powierzchni homogenicznych. W rozdziale V.2 przedstawione zostaną krótko sposoby wyznaczania rozkładu gęstości lokalnej dla powierzchni homogenicznej a następnie zostanie skonstruowana metoda wyznaczania rozkładu gęstości dla powierzchni heterogenicznych i w konsekwencji izoterm adsorpcji na powierzchniach heterogenicznych (rozdział V.3) .

Pokazane zostanie również przejście od równań uzyskanych dla modelu trójwymiarowego do całkowego równania izotermy adsorpcji.

V.2 Gęstość lokalna dla powierzchni homogenicznych

Gęstość lokalna dla powierzchni homogenicznych może być wyznaczona przy użyciu następujących teorii:

a) Born-Green-Yvon (BGY) /5-8/

b) Percus-Yevick (PY)

c) Hypernetted Chain (HNC) /9-12/.

W każdej z tych teorii zagadnienie wyznaczania gęstości lokalnej sprowadza się do rozwiązania (najczęściej numerycznego) odpowiednich równań całkowych. I tak, BGY /6/

$$\nabla_1 \ln(n^{(1)}(\underline{r}_1)) = -\int g^{(2)}(\underline{r}_1,\underline{r}_2)n^{(1)}(\underline{r}_2)\nabla_1(u(\underline{r}_{12})/kT)d\underline{r}_2 - \nabla_1(v(\underline{r}_1)/kT) \qquad (5.7)$$

gdzie $g^{(2)}(\underline{r}_1,\underline{r}_2)$ - dwucząsteczkowa funkcja korelacji

∇_1 - operator różniczkowania po wektorze położenia $\underline{r}_1$.

W celu rozwiązania powyższego równania, zastępuje się $g^{(2)}(\underline{r}_1,\underline{r}_2)$ przez radialną funkcję dystrybucji $g_b^{(2)}(\underline{r}_{12})$ objętościowego płynu. W tej aproksymacji równanie (5.7) jest następujące:

$$\nabla_1 \ln(n^{(1)}(\underline{r}_1)) = -\int g_b^{(2)}(\underline{r}_{12})n^{(1)}(\underline{r}_2)\exp\left(\frac{u(\underline{r}_{12})}{kT}\right)\nabla_1 f(\underline{r}_{12})d\underline{r}_2 - \nabla_1(v(\underline{r}_1)/kT) \qquad (5.8)$$

Przybliżenie użyte powyżej polega , ogólnie rzecz biorąc, na zaniedbaniu wpływu oddziaływań gaz-ciało stałe na korelacje dwucząsteczkowe. Wyjaśnijmy to na przykładzie pierwszego współczynnika wirialnego w rozwinięciu dwucząsteczkowej funkcji korelacji. W tym przypadku, współczynnik ten może być zapisany następującą całką:[13]

$$\int_V g(\underline{r}_3)f(\underline{r}_{13})f(\underline{r}_{23})d\underline{r}_3 \qquad (5.9)$$

gdzie $f(\underline{r}_{ij})$ oznaczają funkcje Mayera

$$f(\underline{r}_{ij}) = \exp(-u(\underline{r}_{ij})/kT) - 1 \qquad (5.10)$$

Zastąpienie dwucząsteczkowej funkcji korelacji $g^{(2)}(\underline{r}_1,\underline{r}_2)$ przez radialną funkcję dystrybucji $g_b^{(2)}(\underline{r}_{12})$ jest równoważne zastąpieniu całki (5.9) przez następującą całkę

$$\int_\infty f(\underline{r}_{13})f(\underline{r}_{23})d\underline{r}_3 \qquad (5.11)$$

Jak widać, różnica polega na braku w rów.(5.11) $g(\underline{r}_3)$ (czyli na nieuwzględnieniu oddziaływań gaz-ciało stałe) oraz na zmianie granic całkowania. W całce ostatniej granice te zależą tylko od zasięgu oddziaływań międzycząsteczkowych (symbol ∞), natomiast w całce (5.9) wchodzą nam powierzchnie ciała stałego.

Powyższa aproksymacja jest więc tym bardziej słuszna

Przybliżenie [illegible] może pominąć [illegible] którego, po uwzględnieniu wyrazu [illegible] ście na korelacje dwucząsteczkowe. Wyjaśnijmy to na przykładzie pierwszego współczynnika wirialnego w rozwinięciu dwucząsteczkowej funkcji korelacji. W tym przypadku, współczynnik ten może być zapisany następującą całką:/15/

$$\int_V g(r_3) f(r_{13}) f(r_{23}) dr_3 \qquad (5.9)$$

gdzie $f(r_{ij})$ oznacza funkcję Mayera

$$f(r_{ij}) = \exp(-u(r_{ij})/kT) - 1 \qquad (5.10)$$

Zastąpienie dwucząsteczkowej funkcji korelacji $g^{(2)}(r_{12})$ przez podaną funkcję [illegible] $G_K^{(2)}(r_{12})$ jest równoważne zastąpieniu całki (5.9) przez następującą całkę

$$\int_{S_K} g(r_{13}) f(r_{23}) dr_3 \qquad (5.11)$$

Jak widać, różnica polega na [illegible] w wz. (5.11) [illegible] czyli na nieuwzględnieniu [illegible] oraz na zmianie granic [illegible]. [illegible] Granice te zależą tylko od [illegible] cząsteczkowych (symbol $G_K^{(2)}$), [illegible] w całce (5.9) [illegible] nam powtarzanie [illegible] Pierwsze [illegible]

im słabsze są oddziaływania gaz-ciało stałe (niższa energia adsorpcji lub wyższe temperatury).

Teorie PY i HNC bazują na rozwiązaniu następującego układu równań [11]:

równania Ornsteina

$$h(z) = c(z) + n\int h(z_3)c^{(2)}(\underline{r}_{13})d\underline{r}_3 \qquad (5.12)$$

oraz

$$h(z) = c(z) + (h(z)+1)\exp(v(z)/kT) - 1 \qquad \text{(PY)} \quad (5.13)$$

$$h(z) = c(z) + \ln((h(z)+1)\exp(v(z)/kT)) \qquad \text{(HNC)} \quad (5.14)$$

gdzie $h(z) = n^{(1)}(z)/n - 1$

z - odległość od powierzchni adsorbentu

$c^{(2)}(\underline{r}_{13})$ - bezpośrednia funkcja korelacji dla gazu objętościowego (znana z teorii faz objętościowych).

Teorie PY i HNC przyjmują następujący model układu adsorpcyjnego: Układ adsorpcyjny jest rozpatrywany jako dwuskładnikowa mieszanina, przy czym jeden składnik jest reprezenzowany przez pojedyńczą dużą cząstkę. Rozważając granicę gdy promień tej cząstki dąży do nieskończoności uzyskuje się układ z powierzchnią graniczną. W ten sposób teorie PY i HNC dla homogenicznych mieszanin, użyte w granicznym przypadku wyżej zdefiniowanym, dają nam możliwość opisu układów adsorpcyjnych.

Należy nadmienić, że rozkład gęstości lokalnej uzyskany przez rozwiązanie równań PY (równania 5.12, 5.13)

jest w najlepszej zgodności z wynikami uzyskanymi na drodze symulacji komputerowych. Oczywiście, jak zostało wspomniane wcześniej, ściste rozwiązania układów równań PY oraz HNC można otrzymać jedynie w przypadku homogenicznych adsorbentów. Czytelników zainteresowanych metodami numerycznymi rozwiązywania tych równań odsyłamy do prac orginalnych[9-12].

V.3 Gęstość lokalna dla powierzchni heterogenicznej

Załóżmy, że całkowity potencjał adsorpcyjny $v(\underline{r})$ można przedstawić w postaci[14]

$$v(\underline{r}) = v_0(z) + v_1(\underline{r}) \qquad (5.15)$$

gdzie $v_0(z)$ jest odpowiednio wybraną funkcją dla homogenicznego układu odniesienia,
$v_1(\underline{r})$ jest tzw. heterogenicznym zaburzeniem.

Takie traktowanie oddziaływań gaz-ciało stałe, jest analogiczne do tego, które występuje w teorii gazów rzeczywistych[15]. Główna różnica między "perturbacyjnym" podejściem zastosowanym tutaj a prezentowanym w pracy /15/ polega na tym, że w układach gazowych podział całkowitego potencjału na część "odnoszącą" i zaburzającą jest dobrze określony, natomiast dla układów gaz-ciało stałe podział taki może być użyty jedynie dla powierzchni krystalicznych.
Dla powierzchni z nieperiodycznym potencjałem istnieje więc konieczność skonstruowania nowej metody podziału potencjału lub zmodyfikowania metody Steele'a[14].

Jeśli stosujemy zgodnie z równaniem (5.15) potencjał zaburzający $v_1(\underline{r})$ w homogenicznym układzie z potencjałem $v_o(z)$, wówczas całkowity potencjał $v(\underline{r})$ zmienia się od $v_o(z)$ do $v_o(z)+v_1(\underline{r})$ i w konsekwencji gęstość lokalna zmienia się od $n_o^{(1)}(z)$ do $n^{(1)}(\underline{r})$. Rozwijając $n^{(1)}(\underline{r})\cdot\exp(v_1(\underline{r})/kT)$ w szereg funkcjonalny Taylora względem $\exp(-v_1(\underline{r})/kT)-1$ i używając równań wyprowadzonych przez Percusa[16], otrzymujemy

$$n^{(1)}(\underline{r})\cdot\exp(v_1(\underline{r})/kT) = n_o^{(1)}(z) + \tag{5.16}$$

$$\sum_{i=1}\frac{1}{i!}\int F^{(i+1)}\prod_{j=1}^{i}(\exp(-v_1(\underline{r}_j)/kT) - 1)d\underline{r}_1\ldots d\underline{r}_i$$

gdzie $F^{(i)}$ są tzw. i-cząsteczkowymi funkcjami rozdziału Ursella[16,17].

Dla naszego układu

$$F^{(i)} = \begin{cases} F^{(i)}(\underline{r}_1,\ldots,\underline{r}_i) & \bigwedge_{j=1,\ldots,i} \underline{r}_j \in V \\ 0 & \text{dla innych } \underline{r}_j \end{cases} \tag{5.17}$$

Równanie (5.16) może służyć do znalezienia gęstości lokalnej $n^{(1)}(\underline{r})$ dla powierzchni heterogenicznej. W przypadku powierzchni homogenicznej dostaje się: $n^{(1)}(\underline{r}) = n_o^{(1)}(z)$ zgodnie z przewidywaniami. Człon równania (5.16) zawierający i-cząsteczkową funkcję Ursella $F^{(i)}$, reprezentuje korelacje między (i) cząstkami i wpływ niejednorodności powierzchni

na te korelacje.

Dla wystarczająco małych wartości potencjału $v_1(\underline{r})$ (mała niejednorodność) oraz dość wysokich temperatur, szereg (5.16) jest szybko zbieżny, możliwe jest zatem w tym przypadku zaniedbanie wszystkich członów szeregu z wyjątkiem pierwszego. Postępując w ten sposób otrzymujemy:

$$n^{(1)}(\underline{r}) = \exp(-v_1(\underline{r})/kT)\int F^{(2)}(\underline{r},\underline{r}_2)(\exp(-v_1(\underline{r}_2)/kT)-1)d\underline{r}_2 + n_0^{(1)}(z)\cdot\exp(-v_1(\underline{r})/kT) \qquad (5.18)$$

Powyższe równanie można jeszcze bardziej uprościć, zakładając, że dwucząsteczkowa funkcja rozdziału $F^{(2)}$ wyraża się następująco/8/:

$$F^{(2)}(\underline{r},\underline{r}_2) = n_0^{(1)}(z)\cdot n_0^{(1)}(z_2)(g_b^{(2)}(|\underline{r}-\underline{r}_2|)-1) \qquad (5.19)$$

gdzie $g_b^{(2)}$ jest radialną funkcją dystrybucji w fazie objętościowej.

Podstawiając równanie (5.18) do równania (5.1) otrzymuje się równanie izotermy adsorpcji :

$$N = \int (n_0^{(1)}(z)\cdot\exp(-v_1(\underline{r})/kT)(1 + \int n_0^{(1)}(z_2)(g_b^{(2)}(|\underline{r}-\underline{r}_2|) + - 1)(\exp(-v_1(\underline{r}_2)/kT)-1)d\underline{r}_2) - n)d\underline{r} \qquad (5.20)$$

Rozważmy obecnie dwa przypadki.

(A) Adsorpcja gazu idealnego na heterogenicznej

powierzchni ciała stałego.

W tym przypadku równanie (5.18) przechodzi w zwyczajny rozkład Boltzmana

$$n^{(1)}(\underline{r}) = n \cdot \exp(-v(\underline{r})/kT) \tag{5.21}$$

W konsekwencji izoterma adsorpcji wyraża się następująco:

$$N = n \int_V (\exp(-v(\underline{r})/kT)-1)d\underline{r} \tag{5.22}$$

Przyjmując dodatkowo założenia, że

(a) miejsce adsorpcyjne jest scharakteryzowane przez minimum energii potencjalnej względem ruchu prostopadłego do powierzchni, tj. minimum $v(z)=E$,

(b) miejsca adsorpcyjne uważa się za tego samego rodzaju jeśli określone są przez tą samą wartość E,

można równanie (5.22) zapisać w postaci:

$$N = n \int_\Delta \int_V (\exp(-v(E,z)/kT)-1)X(E)d\underline{r}dE \tag{5.23}$$

która jest jak widać izotermą Henry'ego dla powierzchni heterogenicznych.

(B) Brak korelacji międzycząsteczkowych.

W tym przypadku $F^{(2)}=0$ i równanie (5.18) przyjmuje postać

$$n^{(1)}(\underline{r}) = n_o^{(1)}(z) \cdot \exp(-v_1(\underline{r})/kT) . \tag{5.24}$$

Izoterma adsorpcji (5.20) upraszcza się obecnie do równania:

$$N = \int_V (n_o^{(1)}(z)\cdot\exp(-v_1(\underline{r})/kT) - n)d\underline{r} \quad (5.25)$$

Przyjmując założenia (a-b) z punktu (A) oraz zaniedbując adsorpcję wynikającą z istnienia potencjału "sztywnej ściany", równanie (5.25) można sprowadzić do następującej postaci:

$$N = \int_\Delta f(n, K_H(E))K_H(E)X(E)dE \quad (5.26)$$

gdzie

$$K_H = \frac{1}{S\sigma}\int_V (\exp(-v(\underline{r},E)/kT) - 1)d\underline{r} \quad (5.27)$$

jest stałą Henry'ego ,

$$f(K_H(E)) = n\sigma(1-b)K_H/(1+b(6K_H-1))^{/9/} \quad (5.28)$$

$$b = \pi n\sigma^3/6$$

natomiast σ oraz S oznaczają odpowiednio średnicę cząstki adsorbatu i pole powierzchni adsorbentu. Całkową reprezentację izotermy globalnej (5.26) można uważać za analog równania całkowego (2.1). Stąd też możemy powiedzieć, że równanie izotermy globalnej (2.1) może być użyte jedynie do opisu układów adsorpcyjnych w których efekt adsorpcji wynikający z istnienia oddziaływania przyciągającego powierzchni jest dużo większy niż efekt adsorpcji związany z potencjałem sztywnej ściany i korelacje

między gazowymi molekułami są zaniedbywalne.
Ponieważ ostatni warunek jest spełniony wówczas, gdy oddziaływania między zaadsorbowanymi molekułami są małe, posługiwanie się równaniem całkowym (2.1) lub (5.26) do badania wpływu oddziaływań międzycząsteczkowych na całkowitą adsorpcję, może prowadzić do przybliżonych wyników.
Równanie separacji potencjałów (5.15) nasuwa również myśl traktowania całej części przyciągającej potencjału jako perturbacji, wówczas układem niezaburzonym byłby układ ze sztywną ścianą. Zagadnienie to, było w sposób fragmentaryczny rozważane przez Kuniego i Rusanowa[18,19]. Uzyskali oni następujące wyrażenie na gęstość lokalną:

$$n^{(1)}(z) = n - n^2 \varkappa v_1(z) \tag{5.29}$$

gdzie $\varkappa$ jest izotermicznym współczynnikiem ściśliwości

$$\varkappa = \frac{1}{n}\left(\frac{\partial n}{\partial p}\right)_T$$

Równanie (5.29) jest podobne do wyrażenia jakie otrzymał Steele[1] przez rozwiązanie równania Borna-Greena-Yvona.

V.4 Numeryczne obliczenia gęstości lokalnych i izoterm adsorpcji dla powierzchni heterogenicznych.

Do obliczeń numerycznych przyjęto następującą postać potencjału $v(\underline{r})$:

[illegible]

[illegible] całkowitej [illegible], może prowadzić do przybliżonych wyników,

[illegible] (5.15) [illegible]

[illegible]

[illegible]

[illegible] (5.25)

[illegible]

[illegible]

$$v(\underline{r}) = v_0(z) + v_1(r) \qquad (5.15)$$

$$v_0(z) = \begin{cases} \infty & \text{dla } z < 0 \\ -\varepsilon\left(\frac{z_0}{z+z_0}\right)^3 & z > 0 \end{cases} \qquad (5.30.1)$$

$$v_1(\underline{r}) = \tilde{\varepsilon}\left(\frac{z_0}{z+z_0}\right)^4 \left(a_1 \cos\left(\frac{2\pi x}{a_x}\right) + \cos\left(\frac{2\pi y}{a_y}\right)\right) \qquad (5.30.2)$$

Potencjał $v_0(z)$ jest potencjałem Sutherlanda, natomiast postać zaburzenia $v_1(\underline{r})$ jest podobna do potencjału używanego przez Hilla[23] do modelowania powierzchni z periodyczną zmianą potencjału. Stałe a_x i a_y są stałymi sieciowymi (długości jednostkowych wektorów sieciowych), $\tilde{\varepsilon}$ jest parametrem związanym z głębokością potencjału zaburzającego. Maksymalne wahania potencjału $v(\underline{r})$ wynoszą więc $\mp\tilde{\varepsilon}(a_1+1)$. Czynnik $(z_0/(z+z_0))^4$ powoduje szybki spadek potencjału zaburzającego ze wzrostem odległości od powierzchni - szybszy niż spadek potencjału $v_0(z)$. Parametr ε w równaniu potencjału $v_0(z)$ jest średnią energią adsorpcji na powierzchni z potencjałem $v(\underline{r})$.
Jako potencjał oddziaływania $u(\underline{r})$ dwóch gazowych molekuł przyjęto potencjał sztywnych kul

$$u(r) = \begin{cases} \infty & r < 1 \\ 0 & r > 1 \end{cases} \qquad (5.30.3)$$

W celu obliczenia gęstości lokalnej dla powierzchni heterogenicznej, zgodnie z równaniem (5.18) potrzebna jest znajomość gęstości lokalnej dla powierzchni homo-

genicznej scharakteryzowanej potencjałem $v_o(z)$ oraz radialnej funkcji dystrybucji $g_b^{(2)}(r)$. Ograniczając badania do obszaru bardzo małych gęstości adsorbatu (10^{-7}-10^{-5}cząstek/Å^3), możemy radialną funkcję dystrybucji dla sztywnych kul przedstawić w postaci :

$$g_b^{(2)}(r) = 1 + g_1^{(2)}(r)n + g_2^{(2)}(r)n^2 \tag{5.30.4}$$

gdzie $g_i^{(2)}$ są powszechnie znanymi współczynnikami wirialnymi/20/.

Jakkolwiek wartość $g_b^{(2)}(r)$ w zakresie rozważanych gęstości jest bardzo bliska jedności, nie możemy przyjąć tej wartości jako przybliżenia ponieważ we wzorze (5.18) mnożymy ją przez bardzo dużą wartość funkcji $\exp(-v_1/kT)$. Gęstość lokalną dla powierzchni homogenicznej wyznaczono przez numeryczne rozwiązanie równań PY (5.12, 5.13) metodą iteracji stosując jako zerowe przybliżenie pierwsze cztery człony rozwinięcia wirialnego:

$$n_o^{(1)}(z) = \exp(-\frac{v_o(z)}{kT})(n + 2W_2^{(1)}(z)n^2 + 3W_3^{(1)}(z)n^3 + $$

$$+ 4W_4^{(1)}(z)n^4) . \tag{5.30.5}$$

gdzie $W_i^{(1)}(z)$ są współczynnikami wirialnymi, danymi za pomocą następujących całek:

$$2!W_2^{(1)}(z) = \int_{\infty} (g(z_2)-1)f(\underline{r}_{12})d\underline{r}_2$$

$$3!W_3^{(1)}(z) = 2\int_{\infty} (g(z_3)-1)\int_V g(z_2)f(\underline{r}_{12})f(\underline{r}_{23})d\underline{r}_2 d\underline{r}_3 +$$

$$+ 2\iint_{\infty} (g(z_3)-1)f(\underline{r}_{12})f(\underline{r}_{23})f(\underline{r}_{13})d\underline{r}_2 d\underline{r}_3$$

Zapisanie wszystkich całek wchodzących do $W_4^{(1)}(z)$ zajęłoby co najmniej dwie strony, można je znaleźć w literaturze /3,4,21/.

W powyższych równaniach

$$f(\underline{r}_{ij}) = \begin{cases} -1 & \text{dla} \quad r_{ij} < 1 \\ 0 & \quad\quad\quad r_{ij} > 1 \end{cases}$$

Całki $W_2^{(1)}$, $W_3^{(1)}$ i $W_4^{(1)}$ obliczono numerycznie stosując metodę iteracji Gaussa.

Przez całkowanie gęstości lokalnych dla powierzchni homogenicznej i heterogenicznej otrzymujemy zgodnie z równaniem (5.1) odpowiadające im izotermy adsorpcji.

W obliczeniach stosowano następujące stałe parametry: $a_1=1.0$, $\tilde{\varepsilon}=200$ cal/mol, $z_o=1.0$, T=100 K, $a_x=a_y=a$ (wartość parametrów: (z_o) i (a) podana jest w jednostach średnic molekuł adsorbatu). Jako przedział zmienności x i y , wystarczy wziąść przedział (0,a/2) co wynika z okresowości i symetrii funkcji $v_1(\underline{r})$ względem zmiennych x i y.

Przyjmując, że parametr ε =3000 cal/mol, wyznaczono rozkłady gęstości lokalnej dla powierzchni homogenicznej oraz heterogenicznej i porównano je z rozkładem gęstości gazu doskonałego (rozkład Boltzmana).

I tak, rysunek 5.1.a. przedstawia rozkłady gęstości lokalnej dla gęstości adsorbatu $n=10^{-6}$ cząstek/$\mathring{A}^3$ (odpowiada to ciśnieniu ≈ 1 Tr w T=100 K), wzdłuż wyróżnionych prostych na powierzchni adsorbentu (x/a=0.1, 0.3, 0.5) w bezpośrednim sąsiedztwie powierz-

n pro

.3, 0.5

chni (z=0.0).

Rysunek 5.1b przedstawia analogiczne krzywe rozkładu gęstości lokalnej dla innej wartości gęstości adsorbatu- $n = 10^{-7}$ cząstek/$Å^3$.

Rysunek 5.1c pokazuje zależność rozkładów gęstości lokalnej od odległości od powierzchni adsorbentu. Obliczenia wykonano przyjmując następujące wartości parametrów: $n=10^{-6}$ cząstek/$Å^3$, $x/a=0.3$, $z=0$, 0.2, 0.5.

Rysunek 5.2 przedstawia okresowe zmiany gęstości lokalnych obliczonych dla $n=10^{-6}$ cząstek/$Å^3$, $x/a=0.3$, $z=0.0$ i trzech różnych wartości stałej sieciowej a: a= 1, 2, 10. Przebieg krzywych pokazany na tym rysunku jest odbiciem okresowych zmian potencjału $v(\underline{r})$.

Zgodnie z przewidywaniami, ze wzrostem gęstości adsorbatu (wzrostem ciśnienia) gęstości lokalne wykazują rosnące odstępstwa od rozkładu Boltzmana. Można także zauważyć, że odstępstwa te są większe dla większych wartości potencjału $v(\underline{r})$. Fakt ten tłumaczymy wzrostem oddziaływań międzycząsteczkowych na skutek zagęszczenia molekuł w obszarach dużych wartości potencjału $v(\underline{r})$. W miarę wzrostu odległości od powierzchni adsorbentu, zanika wpływ zmian potencjału $v(\underline{r})$ i tym samym rozkłady gęstości lokalnej upodabniają się swoim kształtem do rozkładu gęstości gazu doskonałego.

Rysunek 5.1c pokazuje jak bardzo wartości gęstości lokalnej zależą od odległości od powierzchni. Zmiana wartości parametru (z) od 0.0 do 0.2 powoduje zmniejszenie wartości gęstości lokalnej około 10000

razy. Zależność $n^{(1)}$ od z pokazana na tym rysunku jest charakterystyczna dla adsorpcji monowarstwowej - jedno maximum w z=0.0 .

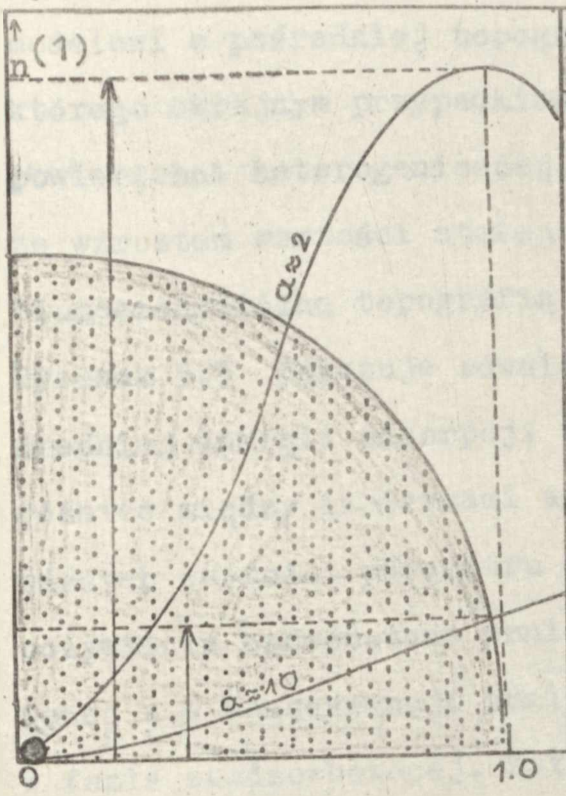
Obliczenia izoterm adsorpcji przeprowadzono używając różnych wartości parametru ε (ε =2000, 2500, 3000 cal/mol). Dla każdej wartości ε obliczono: izotermę Henry'ego (koresponduje ona z rozkładem Boltzmana), izotermę dla powierzchni homogenicznej o energii adsorpcji równej ε i izotermy dla powierzchni heterogenicznych różniących się wartością parametru a. Przebieg tych izoterm pokazany jest na rysunkach 5.3a,b,c. Zgodnie z oczekiwaniem, adsorpcja na powierzchniach heterogenicznych jest większa niż na powierzchni homogenicznej o tej samej średniej energii adsorpcji. Zwiększenie okresu potencjału (stałej sieciowej a) powoduje zmniejszenie adsorpcji na powierzchni heterogenicznej. Fakt ten można by tłumaczyć w modelu dwuwymiarowym adsorpcji, zwiększeniem odległości między centrami adsorpcyjnymi (minima lokalne potencjału v(x,y,z)) - zmniejszeniem oddziaływań bocznych w warstwie zaadsorbowanej.

Wyjaśnienie tego w oparciu o model trójwymiarowy adsorpcji można przeprowadzić posługując się schematycznymi rysunkami 5.4 i 5.5 (następna strona).

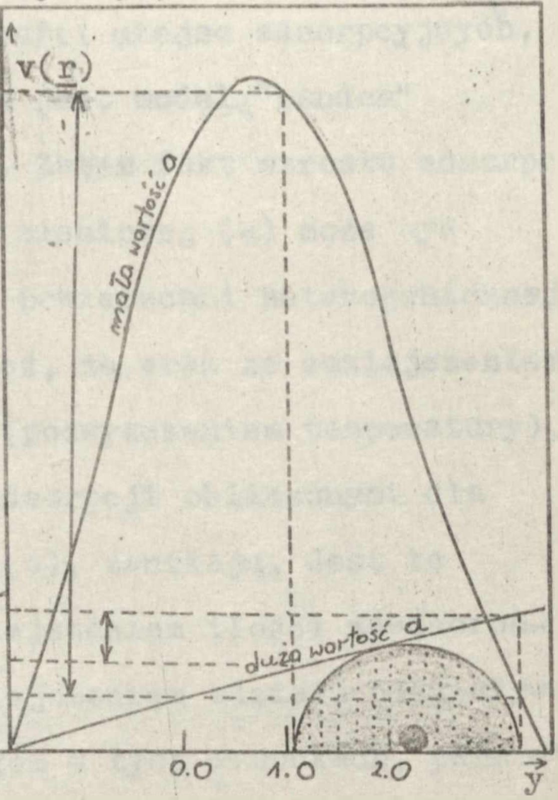
Rysunek 5.4 przedstawia (fragment rys. 5.1) „liczbę" zaadsorbowanch molekuł znajdującą się w zasięgu oddziaływań (na rys. zakropkowane koło) wyróżnionych molekuł (czarne punkty). Widoczne jest, że w przypadku

a=2 obszar oddziaływań obejmuje większą „liczbę" cząstek zaadsorbowanych niż w przypadku gdy wartość a= 10.

Rys. 5.4.



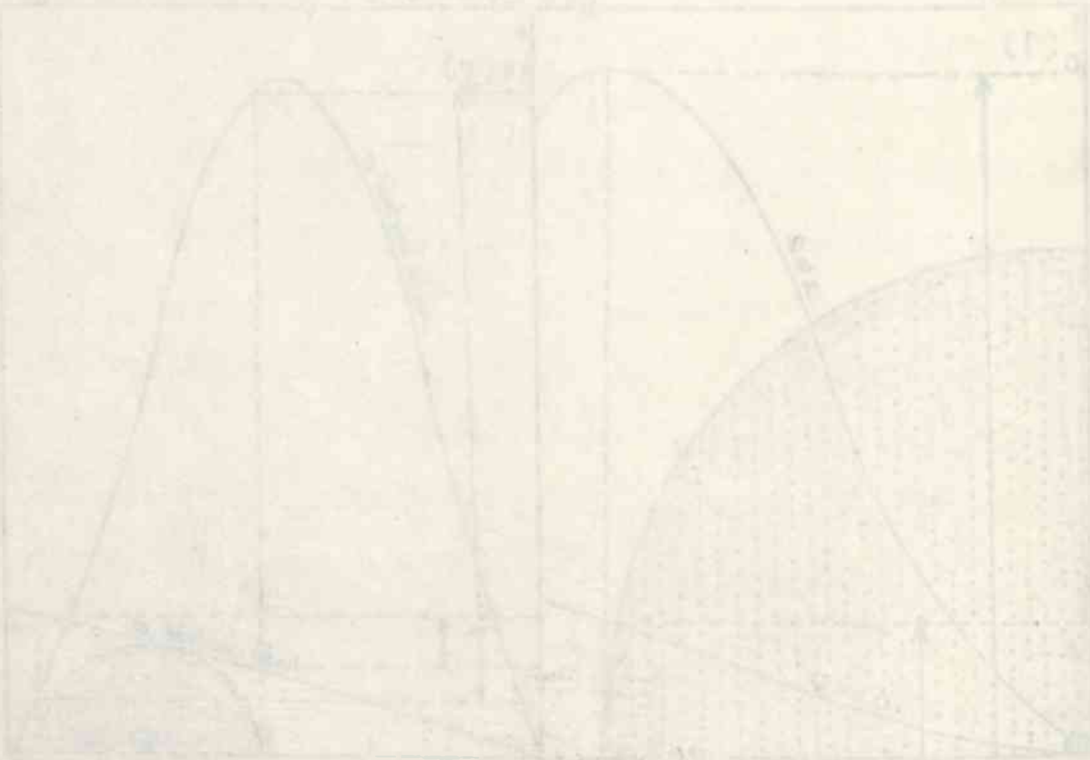
Rys. 5.5.



Tak więc stała sieciowa ma duży wpływ na całkowitą energię oddziaływań bocznych a tym samym i na proces adsorpcji.

Rysunek 5.5 pokazuje obszar energetyczny powierzchni leżący w zasięgu oddziaływań zaadsorbowanej molekuły (czarny punkt). Z rysunku tego wynika, że dla dużej wartości a, obszar ten obejmuje jedynie miejsca adsorpcyjne o zbliżonej energii adsorpcji, natomiast dla małych wartości parametru (a) może on nawet obejmować miejsca adsorpcyjne o wszystkich możliwych wartościach energii adsorpcji. Tak więc, przypadek pierwszy odpowiada wymogom płatowego modelu topo-

Rys. 5.4. Rys. 5.5



graficznego powierzchni heterogenicznej (płaty jako zbiór miejsc adsorpcyjnych o zbliżonej energii adsorcji). Przypadek drugi (duża wartość parametru a) odpowiada zaś, modelowi o pośredniej topografii miejsc adsorpcyjnych, którego skrajnym przypadkiem jest model "random" powierzchni heterogenicznej. Zatem fakt wzrostu adsorpcji ze wzrostem wartości stałej sieciowej (a) może być tłumaczony różną topografią powierzchni heterogenicznej. Rysunek 5.3 pokazuje również, że wraz ze zmniejszeniem średniej energii adsorpcji (podwyższeniem temperatury), różnice między izotermami adsorpcji obliczonymi dla różnych wartości parametru (a), zanikają. Jest to oczywiście spowodowane zmniejszeniem ilości zaadsorbowanej a w konsekwencji zmniejszeniem udziału oddziaływań w fazie zaadsorbowanej. Zatem w tych warunkach, parametr (a) a więc i topografia powierzchni heterogenicznej ma niewielkie znaczenie.

V.5 Drugi współczynnik wirialny dla dwucentrowej powierzchni heterogenicznej

W rozdziale tym zajmiemy się zagadnieniem wpływu oddziaływań cząstek zaadsorbowanych na różnego rodzaju centrach adsorpcyjnych powierzchni heterogenicznej na wartość adsorpcji fizycznej.
Punktem startowym do naszych rozważań jest rozwinięcie wirialne dla izotermy adsorpcji, dane następującym równaniem[21]

$$N/S = \Gamma = K_H n + \frac{\sum\limits_{i=1} i W_i n^i}{1 - \sum\limits_{j=1} j B_j n^j} \tag{5.31}$$

gdzie N - średnia liczba zaadsorbowanych cząstek,

S - pole powierzchni adsorbentu

Γ - stężenie powierzchniowe (adsorpcja Gibbsa)

K_H - stała Henry'go w trójwymiarowym modelu adsorpcji

B_j - nieredukowalne całki Mayera

n - gęstość fazy objętościowej

W_i - współczynniki wiriału gaz-ciało stałe.

Zakładając, że energia oddziaływania gaz-ciało stałe dane jest równaniem

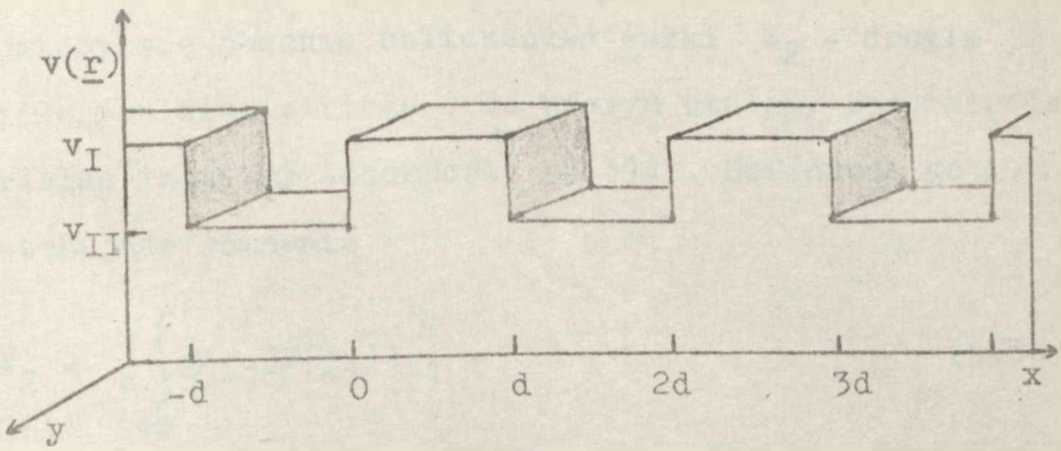
$$v(\underline{r}) = \begin{cases} \infty & z < 0 \\ v_I & z \in (0,h) \quad x \in (2id, 2id+d) \\ v_{II} & z \in (0,h) \quad x \in (2id+d, 2id+2d) \\ 0 & z > h \end{cases} \tag{5.32}$$

gdzie $i = 0, 1, 2, \ldots$

mamy zgodnie z równaniem (5.6)

$$g(r) = \begin{cases} 0 & \text{dla } z < 0 \\ g_I & z \in (0,h) \quad x \in (2id, 2id+d) \\ g_{II} & \quad\quad\quad\quad\;\; x \in (2id+d, 2id+2d) \\ 1 & z > h \end{cases} \tag{5.33}$$

Równanie (5.32) określa jednocześnie topografię powierzchni heterogenicznej, której model jest przedstawiony poniżej



Rys. 5.6. Model powierzchni heterogenicznej, określony przez potencjał oddziaływania gaz-ciało stałe (równanie 5.32)

Powierzchnię taką można uważać za zbiór homogenicznych płatów określonych przez głębokość studni potencjału (v_I, v_{II}). Szerokość studni h jest mniejsza od jedności (w jednostkach średnic cząstki adsorbatu) jeśli zakłada się, że zasięg sił powierzchniowych nie wykracza poza monowarstwę cząstek zaadsorbowanych.

Niech potencjał oddziaływania gaz-gaz będzie potencjałem

sztywnych kul

$$u(\underline{r}_{12}) = \begin{cases} \infty & \text{dla} \quad r_{12} < 1 \\ 0 & \quad\quad\quad r_{12} > 1 \end{cases} \tag{5.34}$$

Taka postać potencjału $u(r_{12})$ określa nam warunek $d>2$, oznaczający możliwość kontaktu molekuł zaadsorbowanych tylko na najbliżej sąsiadujących centrach różnego rodzaju. Zgodnie z równaniem (5.10) funkcja Mayera

$$f(\underline{r}_{12}) = \begin{cases} -1 & \text{dla} \quad r_{12} < 1 \\ 0 & \quad\quad\quad r_{12} > 1 \end{cases} \tag{5.35}$$

Zajmiemy się obecnie obliczeniem całki W_2 - drugim współczynnikiem wiriału, na którym utniemy rozwinięcie wirialne izotermy adsorpcji (5.31) . Definiuje go następujące równanie

$$2!W_2 = \frac{1}{S}\int\limits_{\infty} g(\underline{r}_1)F(\underline{r}_1)d\underline{r}_1 , \tag{5.36}$$

gdzie

$$F(\underline{r}_1) = \int\limits_{\infty}(g(\underline{r}_2)-1)f(\underline{r}_{12})d\underline{r}_2 \tag{5.37}$$

Symbol ∞ pod znakiem całki oznacza, że całkowanie jest rozciągnięte na całą przestrzeń konfiguracyjną. Analiza równań potencjałów wykazuje, ze całka W_2 jest różna od zera w następującym obszarze całkowania :

$$\begin{array}{ll} x_1 \in \Delta x & x_2 \in (x_1-1, x_1+1) \\ y_1 \in \Delta y & y_2 \in (y_1-1, y_1+1) \\ z_1 \in (0, h+1) & z_2 \in (z_1-1, h) \end{array} \tag{5.38}$$

Ponieważ wyrażenie podcałkowe (rów. 5.36) jest funkcją

periodyczną zmiennej x_1 o okresie równym $2d$, wystarczy rozważać granice całkowania dla x_1 przedział $(0,2d)$. Dla $x_1 \in (0,d)$ można na podstawie równań (5.33) oraz (5.35) zapisać

$$F(\underline{r}_1) = 2(F_I(1-g_I) + F_{II}(1-g_{II}) + F_0) \qquad (5.39)$$

gdzie funkcje F_I, F_{II}, F_0 zależą od obszaru całkowania i podane są w tabelach I i II.

Tabela 5.I (F_{II})

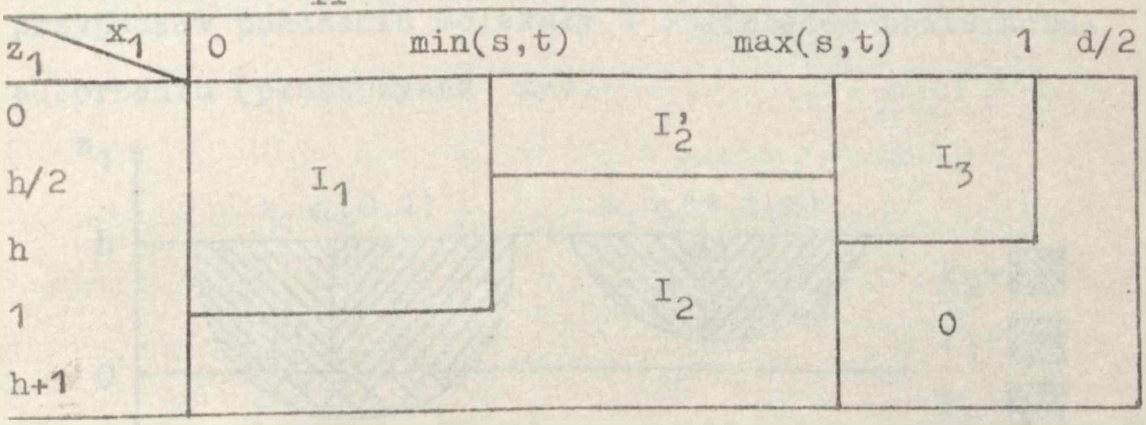


Tabela 5.II

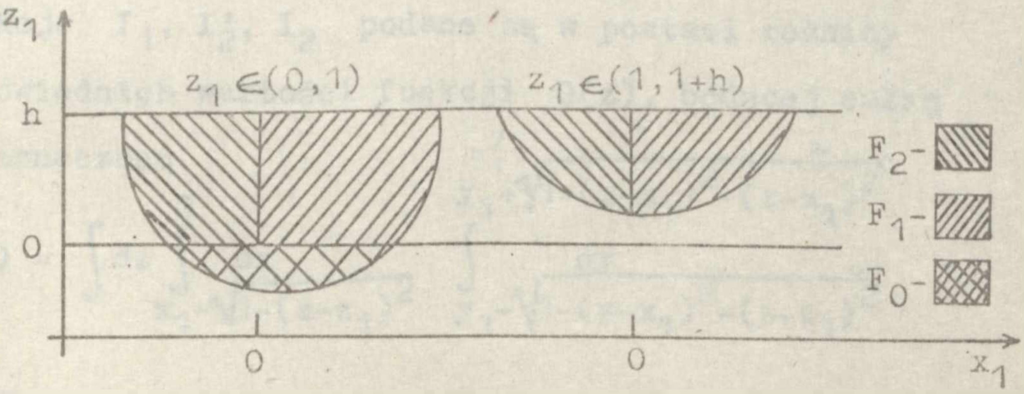
z_1	F_I	F_0
(0,1)	$I-F_{II}$	I_0
(1,h+1)	$I'-F_{II}$	0

Powyżej $s=(1-z_1^2)^{1/2}$, $t=(1-(z_1-h)^2)^{1/2}$

$$\min(s,t) = \begin{cases} t & \text{dla } z_1 < h/2 \\ s & z_1 > h/2 \end{cases} \qquad (5.40)$$

Czynnik dwa w równaniu (5.39) wynika z uwzględnienia symetrii całkowania po przedziałach $(0,d/2)$ i $(d/2,d)$ (symetria względem punktu $x_1=d/2$).

Sytuacja kiedy $x_1 \in (d,2d)$ jest równoważna $x_1 \in (0,d)$; wystarczy tylko dokonać permutacji obszarów (permutacja wielkości g_I i g_{II}) aby uzyskać szukany wynik. Funkcje F_I, F_{II}, F_0 mają swoją interpretację fizyczną; przedstawiają one odpowiednio objętości części obszaru: fazy adsorpcyjnej I , fazy adsorpcyjnej II, adsorbentu, które znajdują się w zasięgu oddziaływań molekuły 1 . Ilustruje to rysunek 5.7. na którym objętości te zakreskowano w różny sposób dla dwóch możliwych przypadków położenia molekuły 1 , względem powierzchni adsorbentu (płaszczyzna xy).



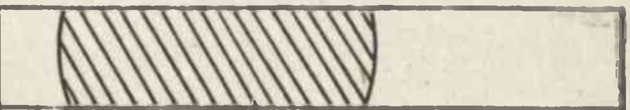
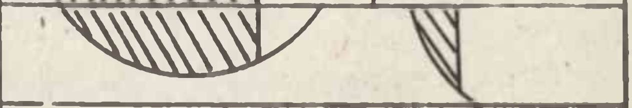
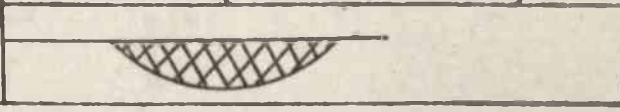
Rys. 5.7. Funkcje F_I, F_{II}, F_0 jako objętości części fazy adsorpcyjnej I, fazy adsorpcyjnej II oraz adsorbentu, będącej w zasięgu oddziaływań molekuły 1 .

Tabela 5.III podaje analityczne wzory na funkcje występujące w tabelach 5.I oraz 5.II z zaznaczeniem przekroju objętości bryły przez te funkcje opisywanych (przekrój płaszczyzną xz).

Tabela 5.III

$I' = \frac{\pi}{3}(2-(z_1-h)3+(z_1-h)^3)$	

Tabela 5.III (ciąg dalszy)

$I = \pi h(1-h^2/3+$ [illegible]	
$I_1 = G(h)-G(0)$	
$I_2 = G(h)-G(z_1-\sqrt{1-x_1^2})$	
$I_2' = G(z_1+\sqrt{1-x_1^2})-G(0)$	
$I_3 = \frac{\pi}{3}(x_1^3-3x_1+2)$	
$I_0 = \frac{\pi}{3}(z_1^3-3z_1+2)$	

Funkcje I_1, I_2', I_2 podane są w postaci różnicy odpowiednich wartości funkcji $G(z)$, będącej całką nieoznaczoną

$$G(z) = \int dz \int\limits_{x_1-\sqrt{1-(z-z_1)^2}}^{0} dx \int\limits_{y_1-\sqrt{1-(x-x_1)^2-(z-z_1)^2}}^{y_1+\sqrt{1-(x-x_1)^2-(z-z_1)^2}} \frac{dy}{\sqrt{1-(x-x_1)^2-(z-z_1)^2}} =$$

$$= \frac{1}{3}\Big[(z-z_1)(3-(z-z_1)^2)\arccos\Big(\frac{x_1}{\sqrt{1-(z-z_1)^2}}\Big) - x_1(3-x_1^2)\cdot$$

$$\cdot\arcsin\Big(\frac{z-z_1}{\sqrt{1-x_1^2}}\Big) - 2x_1(z-z_1)\sqrt{1-x_1^2-(z-z_1)^2} + \arcsin((1-x_1^2+$$

$$+z-z_1)/(\sqrt{1-x_1^2}(z-z_1+1))) + \arcsin\Big(\frac{1-x_1^2-z+z_1}{\sqrt{1-x_1^2}(z-z_1-1)}\Big)\Big]. \quad (5.41)$$

Korzystając z tabeli 5.II można równanie (5.39) zapisać w następującej postaci:

$$F(\underline{r}_1) = \begin{cases} 2(F_{II}(g_I-g_{II})+I(1-g_I)+I_0) & \text{dla } z_1 \in (0,1) \\ 2(F_{II}(g_I-g_{II})+I'(1-g_I)) & z_1 \in (1,h+1) \end{cases}$$

(5.42)

Zgodnie z ustalonymi granicami całkowania i wzorem (5.33) otrzymujemy

$$2!W_I = \int_0^{d/2} \left(g_I \int_0^h F(\underline{r}_1)dz_1 + \int_h^{h+1} F(\underline{r}_1)dz_1 \right) dx_1 \tag{5.43}$$

Uwzględniając równanie (5.42) dostaje się stąd

$$2!W_I = 2(g_{II}-g_I) \int_0^{d/2} \left(g_{II} \int_0^h F_{II}dz_1 + \int_h^{h+1} F_{II}dz_1 \right) dx_1 + 2!W_I^0 d \tag{5.44}$$

gdzie

$$2!W_I^0 = (1-g_I)\left(g_I \int_0^h I dz_1 + \int_h^1 I dz_1 + \int_1^{h+1} I' dz_1 \right) + g_I \int_0^h I_0 dz_1 + \int_h^1 I_0 dz_1 \tag{5.45}$$

Rozważając przypadek gdy $x_1 \in (d/2, d)$, otrzymujemy przez permutację g_I z g_{II} wyrażenie na całkę $2!W_{II}$ i stąd

$$2!(W_I+W_{II}) = 2(g_I-g_{II})^2 \int_0^h \int_0^{d/2} F_{II}dx_1 dz_1 + 2!d(W_I^0+W_{II}^0) \tag{5.46}$$

Obliczymy obecnie pierwszy człon powyższego równania. Zgodnie z tabelą 5.I można zapisać, że

$$\int_0^h dz_1 \int_0^{d/2} F_{II}dx_1 = \int_0^{h/2} dz_1 \left(\int_0^t I_1 dx_1 + \int_t^s I_2' dx_1 + \int_s^1 I_3 dx_1 \right) +$$

$$+\int_{h/2}^{h} dz_1\left(\int_0^s I_1 dx_1 + \int_s^t I_2 dx_1 + \int_t^1 I_3 dx_1\right) \tag{5.47}$$

Korzystając z tabeli 5.III łatwo dowieść równości funkcji podcałkowych w pierwszej i drugiej całce występującej po prawej stronie znaku równości w równaniu (5.47). Zatem,

$$\int_0^{d/2} F_{II} dx_1 = \int_0^t G(h) dx_1 - \int_0^s G(0) dx_1 + \int_s^1 G(z_1 + \sqrt{1-x_1^2})dx_1 +$$

$$\int_t^1 G(z_1 + \sqrt{1-x_1^2})dx_1 \tag{5.48}$$

Całka nieoznaczona

$$\int G(z,x_1)dx_1 = \frac{1}{3}\Big[(z-z_1)(3-(z-z_1)^2)\arccos(\frac{x_1}{\sqrt{1-(z-z_1)^2}})x_1 +$$

$$+ x_1(\arcsin(\frac{1-x_1^2+z-z_1}{\sqrt{1-x_1^2}(z-z_1+1)}) + \arcsin(\frac{1-x_1^2-z+z_1}{\sqrt{1-x_1^2}(z-z_1-1)})) +$$

$$+ \frac{x_1^2(x_1^2-6)}{4}\arcsin(\frac{z-z_1}{\sqrt{1-x_1^2}}) + \frac{3}{4}\operatorname{arctg}(\frac{\sqrt{1-x_1^2-(z-z_1)^2}}{z-z_1}) +$$

$$+ \frac{z-z_1}{4}(2(z-z_1)^2-3x_1^2-5)\sqrt{1-x_1^2-(z-z_1)^2}\Big] \tag{5.49}$$

Obliczając przy pomocy tego wzoru całki w równaniu (5.48) otrzymujemy

$$\int_0^{d/2} F_{II} dx_1 = \frac{1}{4}(\arcsin(h-z_1) + \arcsin(z_1) - \frac{h-z_1}{3} \cdot$$

$$\cdot(2(h-z_1)^2-5)\sqrt{1-(h-z_1)^2} - (z_1/3)(2z_1^2-5)\sqrt{1-z_1^2}\ ) \qquad (5.50)$$

stąd znajdujemy

$$\int_0^h \int_0^{d/2} F_{II}dx_1dz_1 = \frac{1}{2}(h\cdot\arcsin(h)+\frac{1}{15}\sqrt{1-h^2}\ (8+9h^2-2h^4)-\frac{8}{15}) \qquad (5.51)$$

Wykonując całkowanie w równaniu (5.45) dochodzi się do następującego wzoru:

$$W_I^o = W(g_I) = \frac{\pi}{2}\Big[(g_I-1)^2(\frac{h^4}{6}-h^2) + (g_I-1)(\frac{h^4}{12}+\frac{h^3}{3}-h^2+$$

$$-\frac{(1-h)^4}{12}-\frac{(1-h)^2}{2}+\frac{2(1-h)}{3}) + \frac{1}{4}\Big] \qquad (5.52)$$

Analogicznie

$$W_{II}^o = W(g_{II}) \qquad (5.53)$$

Podstawiając równania (5.51-5.53) do równania (5.46) a następnie dzieląc to ostatnie przez 2d, otrzymuje się drugi współczynnik wirialny .

$$W_2 = (W_I+W_{II})/2d = W_2^+ + W_2^o \qquad (5.54)$$

gdzie

$$W_2^+ = \frac{(g_I-g_{II})^2}{4d}(h\cdot\arcsin(h)+\frac{1}{15}\sqrt{1-h^2}\ (8+9h^2-2h^4)-\frac{8}{15}) \qquad (5.55)$$

$$W_2^o = (W_I^o + W_{II}^o)/2 \qquad (5.56)$$

Możemy zauważyć, że

$$\lim_{g_I\to g_{II}} W_2 = W_2^o = W_I^o = W_{II}^o \qquad (5.57)$$

$$\lim_{d\to\infty} W_2 = W_2^o \qquad (\lim_{d\to\infty} W_2^+ = 0) \qquad (5.58)$$

$$\lim_{h \to 0} W_2^{+} = W_2^{o} = \pi/4 \qquad (5.59)$$

Drugi współczynnik wirialny dla rozważanej powierzchni heterogenicznej (rów. 5.54) składa się z dwóch części: W_2^o niezależnej od parametru d i części W_2^+, która zależy od tego parametru. Przy podstawieniu $g_I = g_{II}$, człon W_2^o redukuje się do znanego wyrażenia na drugi współczynnik wirialny dla powierzchni homogenicznej /4,22/. Człon W_2^+ równa się wówczas zeru. W_2^+ opisuje zatem oddziaływania molekuł znajdujących się na różnych płatach powierzchni. Gdy $d \to \infty$ wówczas wartość tego członu maleje do zera. Odpowiada to fizycznie powiększaniu płatów powierzchni do momentu kiedy oddziaływania między molekułami zaadsorbowanymi na różnych płatach stają się zaniedbywalne. Otrzymaliśmy w ten sposób sformułowanie modelu płatowego powierzchni heterogenicznej. Wynika stąd,że grupowanie w płaty centrów adsorpcyjnych jest możliwe jeśli odległości między centrami scharakteryzowanymi różnymi energiami adsorpcji są duże. Dla rzeczywistych adsorbentów odległości te są równe w przybliżeniu zakresowi oddziaływań międzycząsteczkowych, posługiwanie się więc (szczególnie przy badaniu adsorpcji z bocznymi oddziaływaniami) modelem płatowym powierzchni wymaga ostrożności. Z równania (5.55) wynika, że wartość współczynnika W_2^+ zależy od $(g_I - g_{II})^2$, można więc przypuszczać, że zarówno wartości potencjałów v_I, v_{II} jak i temperatura będą miały na nią duży wpływ.

Tabela IV

układ	T =	85 K	100 K	125 K	150 K	200 K	250 K
$v_I=2000$ $v_{II}=2250$	$-W_2^o$	2634+8*	4954+6	558+5	284+4	699+2	764+1
	W_2^+	2964+7	4660+5	393+4	153+3	236+1	175
	%	12.68	10.38	7.64	5.7	3.5	2.34
$v_I=2000$ $v_{II}=2500$	$-W_2^o$	4864+9	573+8	382+6	133+5	208+3	175+2
	W_2^+	8645+8	954+7	55+6	168+4	196+2	124+1
	%	21.6	19.97	16.8	14.47	10.4	7.63
$v_I=2000$ $v_{II}=3000$	$-W_2^o$	182+13	8774+9	208+8	37+7	241+4	118+3
	W_2^+	359+12	1716+9	397+7	682+5	401+3	174+2
	%	24.55	24.3	23.6	22.6	20	17.25

W tabeli IV podane są wartości współczynników W_2^o i W_2^+ obliczone na podstawie równań (5.52 - 5.56) oraz procentowy wkład W_2^+ do W_2 ($W_2=W_2^o+W_2^+$). Obliczenia przeprowadzono dla trzech układów określonych parami potencjałów (v_I, v_{II}) i sześciu wartości temperatury zamieszczonych w tabeli, przyjmując następujące wartości parametrów: d=2 i h=1 .

Zgodnie z oczekiwaniami, procentowy udział W_2^+ w W_2 rośnie ze wzrostem różnicy potencjałów v_I-v_{II} i maleje ze wzrostem temperatury. Daje się przy tym zauważyć, że wpływ temperatury na ten udział jest jest niewielki

*zapis 2634+8 oznacza liczbę $2634 \cdot 10^8$

przy dostatecznie dużej różnicy potencjałów. Widoczna jest również w tym przypadku zbieżność wkładu procentowego wynikająca z następującego oszacowania:

$$\left|\frac{W^+}{W_2}\right| = (4.047 + \frac{2g_I g_{II} - g_I - g_{II} + 3.028}{(g_I - g_{II})^2})^{-1} < 0.247 \qquad (5.60)$$

Nierówność (5.60) została otrzymana z równań (5.54, 5.55) dla wartości d=2 i h=1 .

W_2^+ nigdy nie przekracza więc wartości $0.247|W_2|$ (lub $0.33|W_2^o|$) . W sytuacji kiedy W_2^o jest zaniedbywalne, W_2^+ jest tym bardziej bez znaczenia.

Rozważmy obecnie izotermę adsorpcji:

$$\Gamma = K_H n + 2W_2 n^2 \qquad (5.61)$$

Stała Henry'ego dla rozpatrywanej dwucentrowej powierzchni heterogenicznej wynosi:

$$K_H = \frac{1}{S}\int_{\infty}(g(\underline{r})-1)d\underline{r} = \frac{1}{2d}\int_0^h(\int_0^d (g_I-1)dx + \int_d^{2d}(g_{II}-1)dx)dz =$$

$$= 0.5\cdot h(g_I+g_{II}-2) \qquad (5.62)$$

Można też ją zapisać w postaci sumy:

$$K_H = K_I + K_{II} \qquad (5.63)$$

gdzie K_I i K_{II} są stałymi Henry'ego dla powierzchni homogenicznych z potencjałami odpowiednio v_I i v_{II}. Korzystając z wyprowadzonego wyrażenia (5.63) i równania (5.54) na drugi współczynnik wirialny W_2 otrzymujemy

następującą postać izotermy adsorpcji

$$\Gamma = \Gamma^o + \Gamma^+ \tag{5.64}$$

gdzie

$$\Gamma^o = (\Gamma_I + \Gamma_{II})/2 \tag{5.65}$$

$$\Gamma_I = K_I n + 2W_I^o n^2 , \quad \Gamma_{II} = K_{II} n + 2W_{II}^o n^2 \tag{5.66}$$

$$\Gamma^+ = 2W_2^+ n^2 \tag{5.67}$$

Powyżej, wielkości Γ_I i Γ_{II} są jak łatwo można zauważyć, izotermami adsorpcji dla powierzchni homogenicznych . Zatem człon Γ^o opisuje adsorpcję na powierzchni heterogenicznej przy założeniu płatowej topografii powierzchni, natomiast Γ^+ jest dodatkową wartością adsorpcji wynikającą z uwzględnienia oddziaływań między molekułami zaadsorbowanymi na miejscach adsorpcyjnych o różnej energii adsorpcji. Oczywiście wartość Γ^+ związana jest ze współczynnikiem W_2^+ . Fakt , że Γ^o wyraża się jako średnia arytmetyczna stężeń powierzchniowych Γ_I i Γ_{II} jest niczym innym, jak odzwierciedleniem równości szerokości pasów - d - obszarów scharakteryzowanych przez potencjał oddziaływania gaz-ciało stałe v(r) . W przypadku gdy na powierzchni adsorbentu można wyróżnić wiele takich obszarów , izoterma adsorpcji wyraża się analogicznym do (5.64) równaniem:

$$\Gamma = \sum_i c_i \Gamma_i + \sum_{i,j} \Gamma_{ij}^+ \tag{5.65}$$

gdzie sumowanie przebiega po wszystkich wyróżnionych przez nas obszarach "i". Powyżej Γ_i jest stężeniem powierzchniowym dla homogenicznego płatu, określonego przez potencjał v_i, Γ^{+}_{ij} jest wartością adsorpcji wynikającą z uwzględnienia kontaktu między molekułami zaadsorbowanymi na i-tym i j-tym płacie powierzchni, c_i jest związane z rozkładem potencjału $v(\underline{r})$ na powierzchni. Pierwszy człon równania (5.65) jest powszechnie znanym wyrażeniem opisującym adsorpcję na płatowo-heterogenicznej powierzchni, ściśle określonym przez parametry potencjału wyróżnionych płatów, natomiast obliczenie członu drugiego wymaga dodatkowo informacji o ich położeniu i kształcie. Znajomość topografii powierzchni umożliwia więc obliczenie wkładu Γ^{+}, którego wielkość jest jednocześnie miarą odchyleń topografii od skrajnego, płatowego modelu powierzchni niejednorodnej. Zatem rozmieszczenie centrów adsorpcyjnych, przy którym Γ^{+} osiąga wartość maksymalną może być uważane za przypadek topografii "random". Badania M. Jarońca i M. Borówko /24/ wykazały, że izotermy adsorpcji dla dwucentrowej powierzchni heterogenicznej zawarte są między dwiema skrajnymi izotermami odpowiadającymi pewnym "ekstremalnym" rozmieszczeniom centrów adsorpcyjnych jednym z których jest rozkład płatowy.

Ilustracyjne obliczenia numeryczne do tego rozdziału przeprowadzono dla układów scharakteryzowanych przez potencjały: v_I=2000 cal/mol, v_{II}=2250 cal/mol oraz

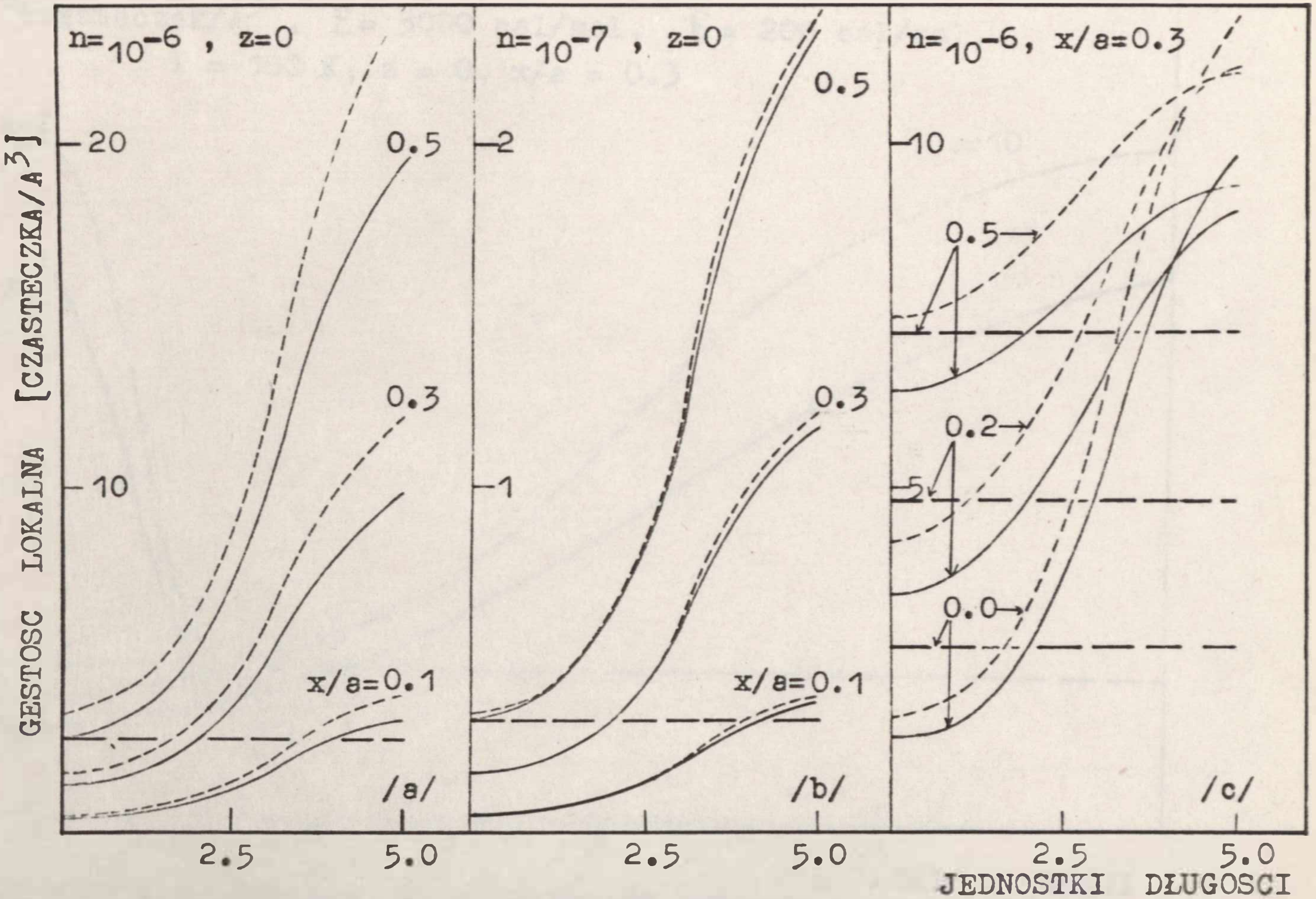
v_I=2000 cal/mol, v_{II}= 2500 cal/mol, używając wartości współczynników wirialnych zamieszczonych w tabeli IV dla dwóch wartości temperatur T=125 K i T=150 K. Rysunek 5.8.a przedstawia izotermy adsorpcji obliczone zgodnie z równaniem (5.61) w porównaniu z izotermą Henry'ego ($K_H n$) dla powierzchni heterogenicznej, rys.5.8.b przedstawia wartości Γ^+ (rów.5.67), rys. 5.8.c pokazuje procentowy udział $\Gamma^+/\Gamma \cdot 100\%$. Zgodnie z dyskusją dotyczącą drugiego współczynnika wirialnego (str. 125, 126), Γ^+ przyjmuje duże wartości w przypadku gdy różnica potencjałów v_I i v_{II} jest duża. Zależność Γ^+ i Γ od temperatury i gęstości adsorbatu (ciśnienia) jest analogiczna.

Podkreślmy tu raz jeszcze, że zaniedbanie Γ^+ w równaniu (5.64) jest równoważne z przyjęciem modelu płatowego topografii powierzchni (molekuły zaadsorbowane na centrach o różnej energii adsorpcji nie oddziaływują ze sobą). Wartość Γ^+ (w dyskutowanym przypadku adsorpcji sztywnych kul) jest zawsze dodatnia, zatem adsorpcja na powierzchni wykazującą pośrednią topografię miejsc adsorpcyjnych jest większa niż adsorpcja na powierzchni z topografią płatową. Procentowy udział $\Gamma^+/\Gamma \cdot 100\%$ maleje ze wzrostem temperatury zgodnie z równaniem

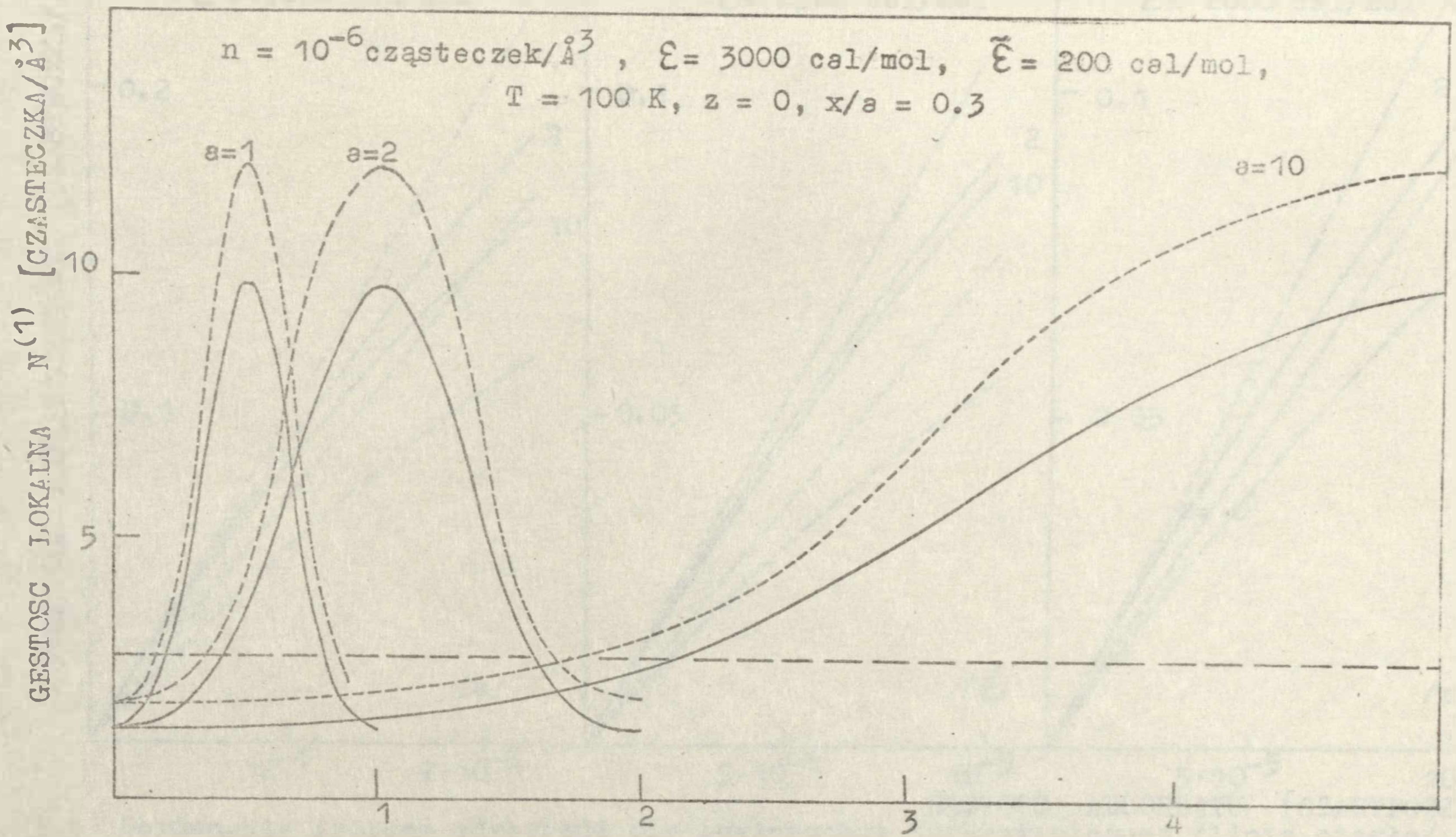
$$\lim_{T \to \infty} \left(\exp(v_I/kT) - \exp(v_{II}/kT)\right)^2 = 0 \qquad (5.66)$$

Przy dość małej różnicy potencjałów v_I-v_{II} (powierzchnia prawie homogeniczna), odpowiadającej szerokości

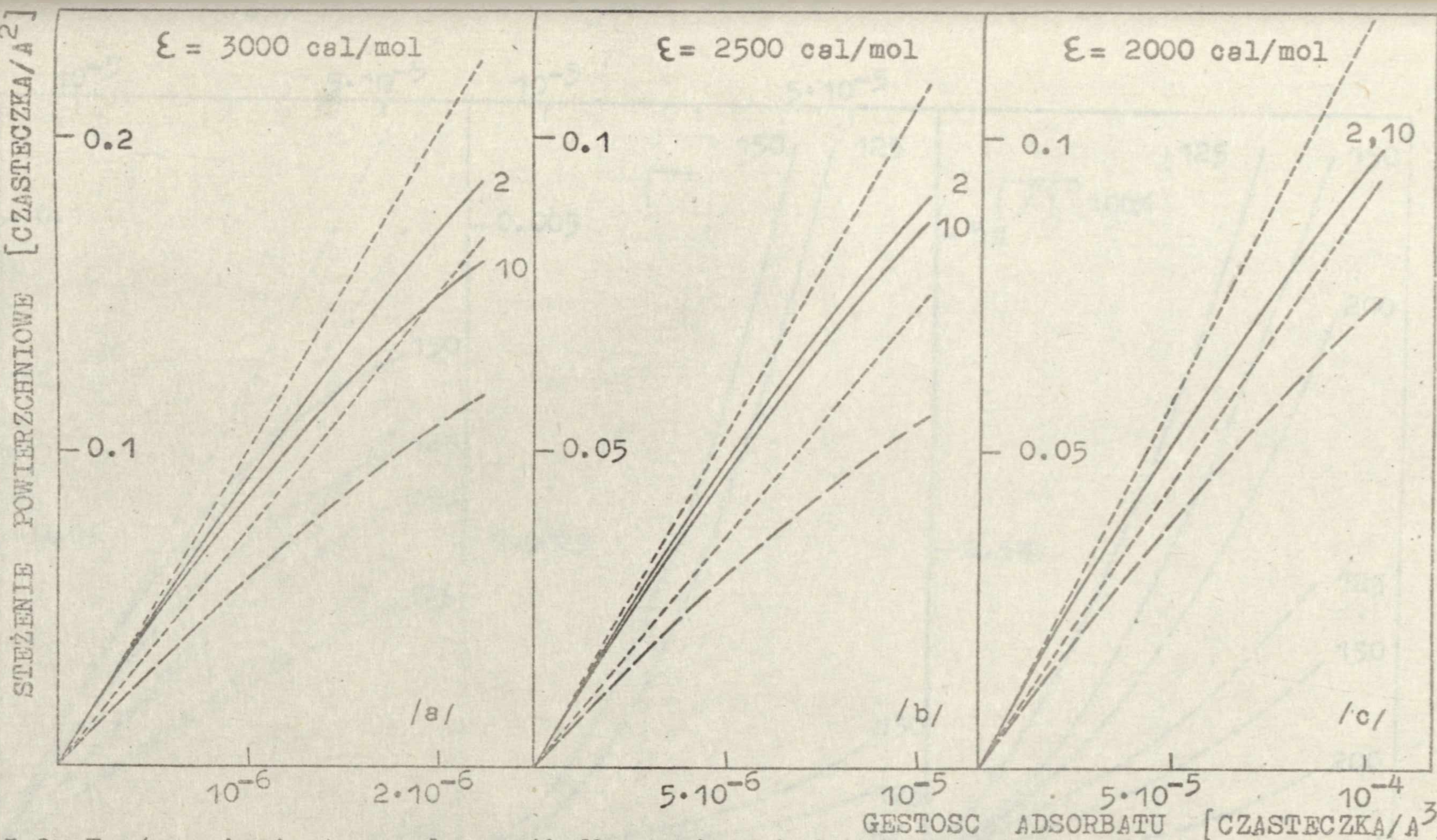
rozkładu energii adsorpcji dla układu argon-rutyl /20/, udział Γ^{+} molekuł zaadsorbowanych na centrach o różnej energii adsorpcji wynosi kilka procent. Należy się więc spodziewać, że w przypadku układów rzeczywistych o dużej niejednorodności i dużej średniej energii, adsorpcja może być znacznie większa. W tych szczególnych warunkach Γ^{+} (topografia powierzchni) nie może być zaniedbywana.



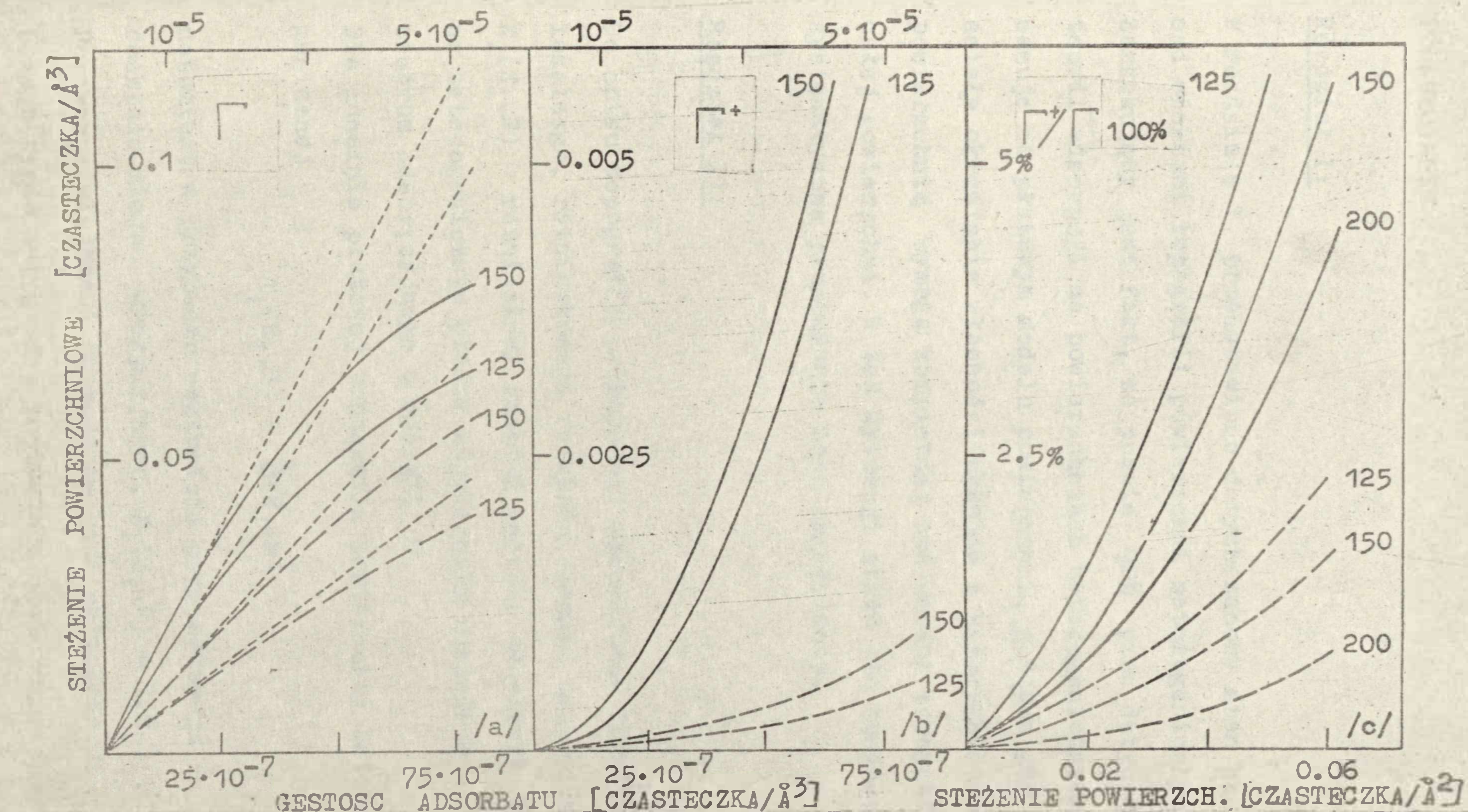
Rys. 5.1 Gęstości lokalne dla powierzchni heterogenicznej /linia ciągła/, powierzchni homogenicznej /linia przerywana/ i dla gazu doskonałego /linia mocno przerywana/. Obliczenia przeprowadzono dla parametrów zaznaczonych na rysunku. Gęstości na rys. c/ należy pomnożyć przez 10^{-3} i 10^{-5} odpowiednio dla parametru z=0.2 i z=0.5



Rys. 5.2 Okresowe zmiany gęstości lokalnej dla powierzchni heterogenicznej /linia ciągła/, dla powierzchni homogenicznej /linia słabo przerywana/ i dla gazu doskonałego /linia mocno przerywana/, wzdłuż wyróżnionej prostej na powierzchni adsorbentu /z=0, x/a=0.3 /. Parametry krzywych zaznaczone są na rysunku.



Rys. 5.3 Porównanie izoterm adsorpcji dla powierzchni heterogenicznej /linia ciągła/ z izotermą dla powierzchni homogenicznej /linia słabo przerywana/ i izotermą Henry'ego /linie mocno przerywane, styczne do odpowiednich krzywych/obliczonych dla $\tilde{\varepsilon}$ = 200 cal/mol, T = 100 K i dla różnych wartości parametru ε i α zaznaczonych na rysunkach.



Rys. 5.8 a/ Izotermy adsorpcji Γ b/ wkład ilościowy Γ^{+} c/ udział procentowy Γ^{+} w Γ . Obliczenia przeprowadzono dla dwóch układów scharakteryzowanych potencjałami: v_I=2000 cal /mol, v_{II}=2250 cal/mol /linia przerywana/, v_{II}=2500 cal/mol /linia ciągła/przyjmując różne wartości temperatury zaznaczone na rysunku. Linią mocno przerywaną oznaczono izotermy Henry'ego. Górna skala gęstości adsorbatu odnosi się do temperatury 150 K .

PODSUMOWANIE

Rozdział I:

W rozdziale I przedstawiono dotychczasowy stan badań nad efektami topografii powierzchni heterogenicznych. Zaskakujący jest fakt, że prawie 90% prac dotyczących teorii adsorpcji na powierzchniach heterogenicznych bazuje na płatowym modelu powierzchni, podczas gdy ścisłe określenie własności układów z heterogeniczną powierzchnią wymaga kompletnej znajomości topografii całej powierzchni. W tej sytuacji stało się konieczne systematyczne przebadanie tego zagadnienia.

Rozdział II:

Do opisu topografii powierzchni wprowadzono funkcję lokalnego, różniczkowego rozkładu energii adsorpcji $X_l(E_l,E)$ - różniczkowy rozkład energii adsorpcji E_l na heterogenicznym płacie najbliższym sąsiedztwie centrum adsorpcyjnego o energii E.
Dla idealnie płatowej topografii powierzchni heterogenicznej

$$X_l(E_l,E) = \delta(E_l-E)$$

natomiast w przypadku całkowicie przypadkowego rozkładu miejsc adsorpcyjnych, $X_l(E_l,E) = X(E_l)$.
Porównano wielkości termodynamiczne obliczone dla trzech typów topografii powierzchni heterogenicznych

płatowej, pośredniej i "random" przy użyciu przybliżenia Bragga-Williamsa.

Rozdział III

Stosując metodę przybliżenia kondensacyjnego i asymptotycznie słusznego przybliżenia kondensacyjnego wyznaczono różniczkowe rozkłady energii adsorpcji dla powierzchni heterogenicznej typu "random" i płatowej.

Rozdział IV

Używając przybliżenia quasi-chemicznego FG, przeprowadzono systematyczne badania adsorpcji dla powierzchni heterogenicznej "random" w obszarze temperatur: superkrytycznym i subkrytycznym.

Rozdział V

Sformułowano trójwymiarowy model adsorpcji mobilnej na powierzchni niejednorodnej. Wyprowadzono równania na wyznaczanie gęstości lokalnej $n^{(1)}(\underline{r})$ dla powierzchni heterogenicznej oraz przedyskutowano zbieżność całkowych równań adsorpcji dla modelu dwu i trójwymiarowego. Wyprowadzono drugi współczynnik wirialny dla dwucentrowej powierzchni heterogenicznej.

W przybliżeniu Bragga-Williamsa, informacja o topografii powierzchni potrzebna jest do obliczenia potencjału średniej siły działającej na zaadsorbowaną molekułę. Wystarcza do tego znajomość funkcji rozkładu $X_l(E_l,E)$ przy pomocy której oblicza się względne pokrycie obszaru-najbliższego sąsiedztwa miejsca adsorpcyjnego o energii E. Jak się okazuje, przyjęcie na $X_l(E_l,E)$ globalnej funkcji rozkładu energii adsorpcji $X(E)$ prowadzi do wyższych wartości izoterm adsorpcji i ciepeł izosterycznych niż założenie, że $X_l = \delta(E_l-E)$. Parametrem "określającym" topografię powierzchni jest w tym przypadku szerokość D funkcji rozkładu $X_l(E_L,E)$. Gdy $D = 0$ wówczas $X_l = \delta(E_l-E)$ i mamy do czynienia z przypadkiem powierzchni płatowej. Małe wartości D oznaczają istnienie obok siebie (w płatach) miejsc adsorpcyjnych o zbliżonej energii adsorpcji. W miarę wzrostu wartości D od 0 do ∞ (do szerokości funkcji rozkładu energii $X(E)$) przechodzimy od topografii płatowej przez pośrednią do random. Wpływ parametru D na wartość adsorpcji i izosteryczne ciepła adsorpcji przejawia się w ich wzroście przy zwiększeniu wartości D.

Posługując się modelem trójwymiarowym adsorpcji mobilnej, możemy modelować powierzchnię heterogeniczną wprowadzając z góry zadaną funkcję potencjału $v(x,y,z)$. Zależy ona najczęściej od pewnych parametrów określających topografię powierzchni (kształt potencjału $v(x,y,z)$). Parametry te, decydują o przebiegu potencjału $v(\underline{r})$

a w konsekwencji o przebiegu gęstości lokalnej $n^{(1)}(\underline{r})$ od której zależą wielkości termodynamiczne. Takim parametrem topografii jest w naszym przypadku "a". Parametr ten ma ściśle określony sens fizyczny stałej sieciowej. Zwiększeniu wartości "a" towarzyszy zmniejszenie niejednorodności lokalnej obszarów o określonym promieniu (zasięgu). Sytuacja taka odpowiada więc, tworzeniu się płatów złożonych z miejsc adsorpcyjnych o zbliżonej energii adsorpcji (relacja $D\to 0$ w rozdziale II). W miarę zmniejszania się wartości parametru "a" mamy do czynienia ze zwiększaniem niejednorodności, a więc proces odwrotny do poprzedniego (analogiczny do $D\to\infty$). Możemy w tym przypadku mówić o przechodzeniu do topografii powierzchni typu "random". Badając efekt topografii na adsorpcję, obserwujemy analogiczny wpływ jak poprzednio tj. ze wzrostem wartości parametru topografii "a" otrzymuje się zmniejszenie ilości zaadsorbowanej. Zauważa się również, że wpływ ten jest większy w przypadku dużych wartości średniej energii ε.

Model trójwymiarowy dostarcza także tłumaczenia tego faktu posługując się gęstością lokalną. Mianowicie, można stwierdzić, że ze wzrostem wartości parametru "a" maleje liczba cząstek zaadsorbowanych na miejscach najbliżej sąsiadującym z miejscem wyróżnionym. Tym samym maleje udział adsorpcji wynikający z oddziaływań międzycząsteczkowych w fazie adsorpcyjnej.

W celu ilościowego zbadania zależności (wzrostu czy obniżenia adsorpcji) od średniej energii adsorpcji,

niejednorodności i stałej sieciowej przebadano adsorpcję na dwucentrowej powierzchni heterogenicznej o periodycznym potencjale określonym przez stałą sieciową d. Obliczenia wykazały zgodność z poprzednimi wynikami. Stwierdzono jednocześnie, że odchylenie topografii od modelu płatowego scharakteryzowane jest przez wielkość oddziaływań cząsteczek zaadsorbowanych na miejscach adsorpcyjnych o różnej energii adsorpcji, która zależy bezpośrednio od potencjału gaz-ciało stałe i parametru topografii d.

Badania przeprowadzone w trójwymiarowym modelu adsorpcji dotyczą najprostszego przypadku adsorpcji sztywnych kul. Interesujące jest przeprowadzenie analogicznych badań dla bardziej skomplikowanych (uwzględniających przyciąganie między cząsteczkami) potencjałów gaz-gaz. Badania takie pozwoliłyby otrzymać informacje o subtelnych efektach takich jak np. przejścia fazowe.

SPIS WAŻNIEJSZYCH SYMBOLI

A - energia swobodna Helmholtza

a - stała sieciowa (parametr topografii)

C_V - pojemność cieplna

c - liczba najbliżej sąsiadujących miejsc adsorpcyjnych

c - indeks, oznaczający wartość w punkcie krytycznym

D - szerokość funkcji X_1 (parametr topografii)

d - szerokość pasów (parametr topografii)

E - energia adsorpcji

$\bar{E}$ - energia wewnętrzna rozdz. IV.5, V.1

$F^{(i)}$ - i-cząsteczkowa funkcja rozdziału Ursella

f_g - funkcja rozdziału dla wewnętrznych stopni swobody molekuły gazowej

f_a - funkcja rozdziału dla zaadsorbowanej molekuły

$f(\underline{r}_{ij})$ - funkcja Mayera

$g^{(2)}(\underline{r}_{12})$ - radialna funkcja dystrybucji

$g^{(2)}(\underline{r}_1, \underline{r}_2)$ - dwucząsteczkowa funkcja korelacji

h - stała Planca

h - parametr określający zakres potencjału $v(\underline{r})$ rozdz. 5.5 (parametr topografii)

K - stała Langmuira

K_H - stała Henry'ego

k - stała Boltzmana

M - ilość miejsc adsorpcyjnych

m - masa cząsteczki

N - ilość zaadsorbowana na powierzchni

n - gęstość adsorbatu

$n^{(1)}(\underline{r}_i)$, $n^{(2)}(\underline{r}_{ij})$ - jedno i dwucząsteczkowa funkcja rozkładu

p - ciśnienie adsorbatu

R - stała gazowa

r - parametr niejednorodności

$\underline{r}$ - wektor położenia

S - entropia rozdz. IV.5

S - pole powierzchni adsorbentu

T - temeratura

T_c, T_{2c}, T_{3c} - dwu i trzywymiarowa temperatura krytyczna

U - extra energia(Cerofoliniego)

U_N - energia potencjalna N cząsteczek

W_2 - drugi współczynnik wirialny dla powierzchni heterogenicznej

W_2^o - drugi współczynnik wirialny dla powierzchni heterogenicznej o topografii płatowej

W_2^+ - człon do W_2 wynikający z oddziaływń dwóch molekuł zaadsorbowanych na centrach o różnej energii adsorpcji

V - względne pokrycie powierzchni

V - objętość układu adsorpcyjnego rozdz. V

V_G, V_L - granice obszaru kondensacyjnego

$v(\underline{r})$ - potencjał oddziaływania gaz-ciało stałe

w - energia oddziaływania dwóch molekuł zaadsorbowanych na miejscach najbliżej sąsiadujących ze sobą

$u(\underline{r}_{ij})$ - potencjał oddziaływania gaz - gaz

X(E) - funkcja rozkładu energii adsorpcji

Q_{st} - ciepło izosteryczne

Z_N - kanoniczna suma stanów

ε - parametr określający potencjał $v_o(z)$ - średnia energia adsorpcji dla powierzchni z potencjałem v_o

$\tilde{\varepsilon}$ - parametr określający wielkość potencjału zaburzającego

$\Theta(p,T,E)$ - równanie izotermy adsorpcji na miejscach adsorpcyjnych scharakteryzowanych energią E

μ_a - potencjał chemiczny składnika w fazie adsorpcyjnej

μ_g - potencjał chemiczny gazowego adsorbatu

σ - średnica cząstki adsorbatu

Γ - nadmiar powierzchniowy Gibbsa

Γ^+ - wkład do Γ wynikający z uwzględnienia oddziaływań cząsteczek zaadsorbowanych na różnych miejscach adsorpcyjnych (o różnej energii adsorpcji)

$\varkappa$ - izotermiczny współczynnik ściśliwości

ζ - funkcja zeta Riemanna

Δ - przedział zmienności wartości energii adsorpcji E

π - stała matematyczna

VI. LITERATURA

VI.1 Literatura do rozdziału I .

1. I. Langmuir, J. Am. Chem. Soc., 40 (1918) 1361.
2. T. L. Hill, J. Chem. Phys., 14 (1946) 441.
3. A. Żuchowicki, Acta Physicochem. URSS, 8 (1938) 531.
4. J. Zeldowicz, Acta Physicochem. URSS, 3 (1935) 791.
5. S. Z. Roginsky i O. M. Todes, Acta Physicochem. URSS, 21 (1946) 519.
6. J. R. Sips, J. Chem. Phys., 16 (1948) 490.
7. J. R. Sips, J. Chem. Phys., 18 (1950) 1024.
8. J. M. Honig i P. C. Rosenbloom, Can. J. Chem. 33 (1955) 193.
9. D. H. Everett, "Gas Chromatography", ed. A. Goldup, Elsevier Pub. Co., (1964).
10. R. A. Pierotti, "Physical Adsorption: The Interaction of Gases with Solids", ed. E. Matijevic, Wiley-Interscience, New York 1971.
11. J. R. Sams, "Applications of Statistical Mechanics to Physical Adsorption" w Progress in Surface and Membrane Sci., Academic Press Inc., 8 (1974) 43.
12. A. W. Adamson, I. Ling, L. Dormant i M. Orem, J. Colloid Interface Sci., 21 (1966) 445.
13. P. Y. Hsieh, J. Phys. Chem., 68 (1964) 1068.
14. G. D. Halsey, Advan. Catalysis, 4 (1952) 259.
15. M. Temkin i V. Levich, Zh. Fiz. Khim., 20 (1946) 1441.
16. G. D. Halsey Jr. i H.S. Taylor, J. Chem. Phys., 15 (1947) 624.

17. S. Ross i J. P. Olivier, "On Physical Adsorption", Interscience, New York 1964.

18. T. L. Hill, J. Chem. Phys., 17 (1949) 762.

19. F. C. Tompkins, Trans. Faraday Soc., 46 (1950) 569.

20. W. A. Steele, J. Phys. Chem., 67 (1963) 2016.

21. R. A. Pierotti i H. E. Thomas, Trans. Faraday Soc., 70 (1974) 1725.

22. W. Rudziński, Chem. Phys. Letters, 10 (1971) 183.

23. P. Rippa i G. Zgrablich, J. Phys. Chem., 79 (1975) 2118.

25. [illegible] Olivier, [illegible]
[illegible], New York 196[illegible]
26. [illegible] [illegible], [illegible] [illegible] ([illegible])
28. [illegible] [illegible] [illegible]
29. [illegible] [illegible], [illegible] [illegible] [illegible]
21. R. [illegible] [illegible] [illegible], [illegible]
70 (1970) 3791
30. [illegible], [illegible] [illegible] [illegible]
31. [illegible] [illegible], [illegible] 22 (1960)
716.

VI.2 Literatura do rozdziału II.

1. S. Ross i J. P. Olivier, "On Physical Adsorption", Interscience Publ., J. Willey and Sons, New York 1964.
2. D. M. Young i A. D. Crowell, "Physical Adsorption of Gases", Butterworths 1962.
3. A. Clark, "The Theory of Adsorption and Catalysis, Akademic Press, New York 1970.
4. S. Z. Roginsky,"Adsorption and Catalysis on Heterogeneous Surfaces", Akad. Nauk SSSR, Mescow 1949.
5. E. Cremer, Monatsh. Chem., 77 (1947) 126.
6. G. Schwab, Advanc. Catalysis, 1 (1948) 251.
7. B. Kindl, R. A. Pochovsky, B. A. Spencer i B. W. Wojciechowski, J. C. S. Faraday I, 69 (1973) 1162.
8. B. W. Wojciechowski i B. Kindl, Trans. Faraday Soc. I, 69 (1973) 1926.
9. J. P. Olivier, Ph. Dissertation at Rensselaer Polytechnic Institute, January 1960.
10. J. M. Honig, J. Phys. Chem.,57 (1952) 349.
11. D.N. Misra, J. Chem. Phys., 52 (1970) 5499.
12. D. N. Misra, Indian J. Pure Appl. Phys., 9 (1971) 358.
13. W. A. Steele, Surface Sci., 36 (1973) 317.
14. B. Kindl i B. W. Wojciechowski, J. Colloid Interface Sci., 50 (1975) 208.
15. R. Sips, J. Chem. Phys., 16 (1948) 490.
16. D. N. Misra, Surface Sci., 18 (1968) 367.
17. W. Rudziński, S. Sokołowski, M. Jaroniec i J. Toth, Z. Phys. Chemie, Leipzig 256 (1975) 273.
18. G. F. Cercfolini, Surface Sci., 51 (1975) 333.

19. C. V. Heer, J. Chem. Phys., 55 (1971) 4066.
20. M. M. Dubinin i L. V. Radushkevich, Dokł. AN ZSRR, 55 (1947) 331.
21. M. M. Dubinin, J. Coll. Interface Sci., 23 (1967) 487.
22. J. P. Hobson i R. A. Amstrong, J. Phys. Chem., 67 (1963) 2000.
23. B. F. Cerofolini, Thin Solid Films, 23 (1974) 129.
24. W. Rudziński, A. Waksmundzki, M. Jaroniec i S. Sokołowski, Roczniki Chemii, 48 (1974) 1985.
25. W. Rudziński, M. Jaroniec i L. Łajtar, Wiadomości Chem., 30 (1976) 305.
26. W. Rudziński i B. W. Wojciechowski, J. Colloid and Polymer Sci.,
27. J. P. Hobson, J. Vacuum Sci. Technol., 3 (1966) 281.
28. M. Jaroniec, S. Sokołowski i W. Rudziński, Surface Sci., 54 (1976) 189.
29. T. L. Hill, J. Chem. Phys., 17 (1949) 762.
30. L. F. Drain i J. A. Morrison, Trans. Faraday Soc., 49 (1953) 654.
31. J. A ppel, Surface Sci., 39 (1973) 237.
32. G. D. Halsey, Advan. Catalysis, 4 (1952) 259.
33. S. E. Hoory i J. M. Prausnitz, Surface Sci., 6 (1967) 377.
34. W. A. Steele, J. Phys. Chem., 67 (1963) 2016.
35. R. Kubo, "Statistical Mechanics", North-Holland Pub. Co., Amsterdam-London rozdiał IV, (1971) 223.
36. T. L. Hill, J. Chem. Phys., 17 (1949) 520.

19. [illegible]
20. [illegible]
35 (1959) 394.
21. [illegible]
22. J. F. Rabek [illegible]
(1963) 2000.
23. [illegible]
24. [illegible]
[illegible]
25. [illegible]
Chem., 30 [illegible]
26. [illegible]
and Polymer Gel.
27. [illegible]
28. [illegible]
Soc., 54 [illegible]
29. [illegible]
30. [illegible]
[illegible]
31. [illegible]
32. [illegible]
33. [illegible]
[illegible]
34. [illegible]
35. [illegible]
[illegible]
36. [illegible]

VI.3 Literatura do rozdziału III.

1. W. Rudziński, L. Łajtar i A. Patrykiejew, Surface Sci., 67 (1977) 195.
2. J. P. Hobson, Canad. J. Phys., 43 (1965) 1934.
3. G. F. Cerofolini, Surface Sci., 24 (1971) 391.
4. L. B. Harris, Surface Sci. 10 (1968) 129.
5. L. B. Harris, Surface Sci., 13 (1969) 377.
6. M. J. Sparnaay, Physica, 25 (1959) 444.
7. M. J. Sparnaay, Surface Sci., 9 (1968) 100.
8. A. A. Isirikyan i A. V. Kiselev, J. Chem. Phys., 65 (1961) 601.
9. W. Rudziński, M. Jaroniec i L. Łajtar, Wiadomości Chem. 30 (1976) 305.
10. F. C. Tompkins i D. M. Young, Trans. Faraday Soc., 47 (1951) 88.
11. M. Jaroniec, J. Coll. Interface Sci., 53 (1975) 422.
12. J. P. Hobson, Canad. J. Phys., 43 (1965) 1941.
13. J. A. Morrison, M. J. Los i L. E. Drain, Trans. Faraday Soc.,47 (1951) 1023.
    L.E. Drain i J. A. Morrison, Trans. Faraday Soc., 48 (1952) 840.

VI.4 Literatura dc rozdziału IV.

1. T. L. Hill, J. Chem. Phys., 17 (1949) 762.
2. R. H. van Dongen i J. C. P. Broekhoff, Surface Sci., 18 (1969) 462.
3. S. Sokołowski, Vuoto Sci. Technologia, 82 (1975) 45.
4. J. H. de Boer, "The Dynamical Character of Adsorption", Clarendon Press, Oxford 1953.
5. R. H. Fowler i E. A. Guggenheim, "Statistical Thermodynamics", Cambridge Univ. Press, London 1939.
6. T. L. Hill, J. Chem. Phys., 14 (1946) 441.
7. A. F. Devonshire, Proc. Roy. Soc., A163 (1937) 53.
8. S. Rcss i J. P. Olivier, "On Physical Adsorption", Interscience, New York 1964.
9. S. Ross i W. Winkler, J. Colloid Sci., 10 (1955) 319.
10. S. Ross i W. Winkler, J. Colloid Sci., 10 (1955) 330.
11. J. J. Mc Alpin i R. A. Pierotti, J. Chem. Phys., 41 (1964) 68.
12. O. P. Mahajan i P. L. Walker Jr., J. Colloid and Interface Sci., 31 (1969) 79.
13. W. A. Steele i R. Karl, J. Colloid and Interface Sci., 28 (1968) 397.
14. J. C. P. Mignolet, Rec. Traw. Chem., 74 (1955) 701.
15. G. Ehrlich i F. G. Hudda, J. Chem. Phys., 30 (1959) 493.
16. O. Sinanoglu i K. S. Pitzer, J. Chem. Phys., 32 (1960) 1297.
17. A. D. Mc Lachlan, Mol. Phys., 7 (1964) 381.

VI.4 Literatura do rozdziału IV.

1. T. L. Hill, J. Chem. Phys., 17 (1949) 507.
2. R. H. van Dongen & J. C. P. Broekhoff, Surface Sci. 18 (1969) 462.
3. S. Sokołowski, [illegible]
4. J. H. de Boer, "The Dynamical Character of Adsorption", Clarendon Press, Oxford 1953.
5. R. H. Fowler & E. A. Guggenheim, "Statistical Thermodynamics", Cambridge Univ. Press, London 1939.
6. T. L. Hill, J. Chem. Phys., 14 (1946) 441.
7. A. F. Devonshire, Proc. Roy. Soc., A163 (1937) 53.
8. S. Ross & J. P. Olivier, "On Physical Adsorption", Interscience, New York 1964.
9. S. Ross & W. Winkler, J. Colloid Sci., [illegible]
10. S. Ross & W. Winkler, J. Colloid Sci., [illegible]
11. J. L. Mc Alpin & R. A. Pierotti, J. Chem. Phys., 41 (1964) 68.
12. [illegible] P. Mahajan & [illegible], J. Colloid and Interface Sci., 21 (1966) 79.
13. W. A. Steele & [illegible] 28 (1958) 197.
14. [illegible] Mignolet [illegible]
15. G. Ehrlich & [illegible]
16. [illegible] (196.) 1492.
17. A. D. Mc Lachlan, [illegible]

18. J. H. de Boer i J. C. P. Broekhoff, Proc. Konikl. Nederl. Akad. van Wetenschappen, Amsterdam, B70 (1967) 333.
19. D. H. Everett, Trans. Faraday Soc., 73 (1965) 177.
20. J.H. Singleton i G. D. Halsey Jr., Can. J. Chem., 33 (1955) 184.
21. D. Graham, J. Phys. Chem., 62 (1958) 62.
22. B. W. Dawis i C. J. Pierce, J. Phys. Chem., 70 (1966) 1051.
23. L. E. Ballentine i D. D. Betts, Physica, 28 (1962)1077.
24. E. Lerner, S. G. Hedge i J. G. Daunt, Phys. Letters, 41A (1972) 239.
25. A. Thomy i X. Duval, J. Chem. Phys., 66 (1969) 1966.
26. R. Gordon, J. Chem. Phys., 48 (1968) 1408.
27. L. B. Harris, Surface Sci., 10 (1968) 129.
28. L. B. Harris, Surface Sci., 13 (1969) 377.
29. L.B. Harris, Surface Sci., 15 (1969) 182.
30. J. C. P. Broekhoff i R. H. van Dongen, "The Physical and Chemical Aspects of Adsorbents and Catalysis", ed. B. G. Linsen, Academic Press, London 1969.
31. R. H. van Dongen i J. C. P. Broekhoff, Surface Sci., 18 (1969) 462.
32. G. F. Cerofolini, Surface Sci., 24 (1971) 391.
33. G. F. Cerofolini, Surface Sci., 47 (1975) 469.
34. G. F. Cerofolini, J. Low Temp. Phys., 6 (1972) 473.
35. G. F. Cerofolini, Thin Solid Films, 26 (1975) 53.
36. G. F. Cerofolini /w druku/.
37. J. Brunet, J. Col. Interface Sci., 44 (1973) 448.

18. J. H. de Boer i J. C. P. Broekhoff, Proc. Koninkl. Nederl. Akad. van Wetenschappen, Amsterdam, B70 (1967) 317.
19. J. H. Everett, Trans. Faraday Soc., 53 (1957) [illegible].
20. J.H. Singleton i G. D. Halsey, Canad. J. Chem., 33 (1955) 184.
21. D. Graham, J. Phys. Chem., [illegible] 62.
22. D. W. Davis i [illegible], J. Phys. Chem., 70 (1966) 1051.
23. L. E. Ballentine i [illegible], [illegible] (1962) 1077.
24. E. [illegible], G. [illegible] i [illegible], Phys. Letters, 41A (1972) 239.
25. A. Thomy i X. Duval, J. Chim. Phys., 66 (1969) 1966.
26. R. Gordon, J. Chem. Phys., 40 [illegible].
27. L. E. [illegible], Surface Sci., [illegible].
28. L. B. Harris, Surface Sci., 11 [illegible].
29. L. B. Harris, Surface Sci., [illegible].
30. J. C. P. Broekhoff i R. H. van Dongen, "Physical and Chemical Aspects of Adsorbents and Catalysts", ed. B. G. Linsen, Academic Press, London [illegible].
31. R. H. van Dongen i J. C. P. Broekhoff, Surface Sci., 18 (1969) 462.
32. G. F. Cerofolini, Surface Sci., [illegible].
33. G. F. Cerofolini, Surface Sci., [illegible].
34. G. F. Cerofolini, J. Low Temp. Phys., 6 (1972) 47.
35. G. F. Cerofolini, Thin Solid Films, [illegible].
36. [illegible]
37. [illegible]

38. J. M. H. Levelt, Ind. Engeng. Chem., 9 (1970) 470.
39. J. S. Rowlinson, "Liquid and Liquid Mixtures", Butterworths, London 1968.

VI.5 Literatura do rozdziału V.

1. W. A. Steele, "The Interaction of Gases with Solid Surfaces", Pergamon Press, Oxford 1974.
2. S. Sokołowski, Czech. J. Phys., B27 (1977) 850.
3. J. Stecki i S. Sokołowski, Mol. Phys., w druku.
4. S. Sokołowski i L. Łajtar, Acta Polonica Phys., przesłane do publikacji.
5. E. J. Chaypak, J. Chem. Phys., 57 (1972) 4512.
6. G. H. Findenegg i J. Fischer, Trans. Faraday Soc., 71 (1975)38.
7. G. Navascues, Trans. Faraday Soc., 72 (1976) 2031.
8. M. V. Berry, J. Phys., A7 (1974) 231.
9. J. W. Perram i E. R. Smith, Proc. Roy. Soc., A353 (1977)193.
10. J. K. Percus, J. Stat. Phys., 15 (1976) 423.
11. E. Wisman i D. Hendersen, J. L . Lebowitz, Mol. Phys., 32 (1976) 1291.
12. J. Fischer, Mol. Phys., 33 (1977) 75.
13. S. Sokołowski, J. Chem. Phys., w druku.
14. W. A. Steele, CRC Crit. Rev., (1976) 226.

15. H. C. Andersen, D. Chandler i J. D. Weeks, Advanc. Chem. Phys., Acad. Press New York 1976.

16. J. K. Percus w tomie " The Equlibriem Theory of Clasical Fluids" Benjamin , New York 1964.

17. T. L. Hill, "Statistical Mechanics", Mc Graw - Hill. New York 1956.

18. F. M. Kuni, Wjest. Len. Uniw., 4 (1965) 11.

19. F. M. Kuni i A. J. Rusanow, Zh. Fiz. Khim., 42 (1968) 849.

20. Nijeboer i van Hoove w tomie " The Equlibrium Theory of Clasical Fluids", ed. H. L. Frisch i J.. L. Lebowitz, Benjamin. New York 1964.

21. J. Stecki i S. Sokołowski, Phys. Rew., w druku.

22. S. Sokołowski i M. Kosmulski, Phys. Leters, w druku.

23. T. L. Hill, "An Introduction to Statistical Mechanics" Addison-Wesley, Mass., 1964.

24. M. Borówko i M. Jaroniec, J. Coll. Interface Sci., 63 (1978) 362.

15. I. O. Andersen, D. Chandler i J. D. Weeks, Advances Chem. Phys., Acad. Press New York 1976.
16. J. K. Percus w "The Equilibrium Theory of Classical Fluids" [illegible], New York 1964.
17. T. L. Hill, "Statistical Mechanics", McGraw-Hill, New York 1956.
18. [illegible]
19. [illegible] (1968) 649.
20. Nijboer i van Hove w "The Equilibrium Theory of Classical Fluids", ed. H. L. Frisch [illegible], Benjamin, New York 1964.
21. J. Stecki i S. Sokołowski, Phys. Rev., w druku
22. S. Sokołowski i [illegible], Mol. Phys., w druku
23. T. L. Hill, "An Introduction to Statistical Mechanics", Addison-Wesley, Reading, 1960.
24. M. Borówko i A. Patrykiejew, [illegible], 65 (1978) 361.

Składam podziękowania

Panu Docentowi dr hab. Władysławowi Rudzińskiemu
za właściwą opiekę naukową, życzliwość i zainteresowanie
w czasie wykonywania pracy doktorskiej
oraz
Magistrowi Stefanowi Sokołowskiemu za cenne uwagi,
dyskusję i pomoc w obliczeniach numerycznych
do rozdziału V.